

SÉRIE A, n° 946
N° D'ORDRE :
1770

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul RIOU

Professeur à l'Ecole des Hautes Etudes Commerciales de Montréal

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES VITESSES DE RÉACTION
EN MILIEU HÉTÉROGÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Juin 1923 devant la Commission d'examen

MM. Henry LE CHATELIER. *Président.*

M. GUICHARD
MAUGUIN. } *Examineurs.*

PARIS

Librairie PICART, Editeur

59, Boulevard Saint-Michel

1923

**Contribution à l'Etude des Vitesses de réaction
en milieu hétérogène**

SÉRIE A, N° 946

N° D'ORDRE :

1770

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul RIOU

Professeur à l'Ecole des Hautes Etudes Commerciales de Montréal

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES VITESSES DE RÉACTION
EN MILIEU HÉTÉROGÈNE:

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Juin 1923 devant la Commission d'examen

MM. Henry LE CHATELIER. *Président.*

M. GUICHARD
MAUGUIN. } *Examineurs.*

PARIS.

Librairie PICART, Editeur

59, Boulevard Saint-Michel

1923

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Professeurs honoraires. { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
PRUVOT.

Emile PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER	Chimie organique.
JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET	Electrotechnique générale.
WALLERANT	Minéralogie.
ANDOYER	Astronomie.
PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
HAUG	Géologie.
H. LE CHATELIER...	Chimie générale.
Gabriel BERTRAND..	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie minérale.
Emile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém.
MARCHIS	Aviation.
Jean PERRIN.....	Chimie physique.
ABRAHAM	Physique.
CARTAN	Mécanique rationnelle.
Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
LAPICQUE	Physiologie.
GENTIL	Géographie physique.
VESSIOT	Théorie des groupes et calcul des variations.
COTTON	Physique générale.
DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY.....	Physique.
Charles PÉREZ....	Zoologie.
Léon BERTRAND....	Géologie appliquée et géologie régionale.
DANGEARD	Botanique.
LESPIEAU	Théories chimiques.
LEDUC	Physique théorique et physique céleste.
MONTEL	Mathématiques générales.
MAURAIN	Physique du globe.
RABAUD	Biologie expérimentale.
WINTREBERT	Anatomie et physiologie comparées.

Professeurs

HÉROUARD	Zoologie.
Rémy PERRIER....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC	Physique théorique et physique céleste.
PORTIER	Physiologie.
BLAISE	Chimie organique.
PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET	Physique.

Secrétaire Daniel OMBECK.



A mon Maître
Monsieur HENRY LE CHATELIER
Membre de l'Institut

Respectueux hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547503_0046

A

Monsieur HENRY LAUREYS

A

Monsieur le Docteur ERNEST GENDREAU

*Hommage de mon respectueux
dévouement.*

INTRODUCTION

L'étude des vitesses de réaction peut se diviser en deux parties bien distinctes, suivant que l'on étudie les réactions en milieu homogène ou les réactions en milieu hétérogène. L'étude des phases en présence nous suggère, quant au dernier groupe, les trois subdivisions suivantes :

1° Les vitesses de réaction en milieu hétérogène ne comprenant apparemment qu'une seule phase. C'est le cas d'une réaction dans un milieu liquide dont les différentes parties ne seraient pas homogènes par rapport à elles-mêmes ; par exemple, à cause des différences de température ;

2° Les vitesses de réaction en milieu hétérogène comprenant une phase solide avec une phase liquide ou gazeuse ;

3° Les vitesses de réaction en milieu liquide-gazeux. On conçoit facilement que les trois phases puissent se rencontrer dans une même réaction.

Grâce aux théories et hypothèses émises par Wildermann, Nernst et autres savants, de nombreuses recherches ont été faites sur ces sujets et la préférence des chercheurs s'est immédiatement portée sur les réactions en milieu

homogène. La théorie de ces réactions est donc aujourd'hui assez bien connue.

Les systèmes solides-liquides sont plus difficiles à étudier. Il faut des surfaces comparables. L'orientation et la structure des cristaux rendent cette condition difficile à réaliser. Les chimistes n'ont cependant pas été découragés par ces difficultés et ils ont accumulé des résultats fort intéressants.

Les systèmes gaz-liquide sont, des trois catégories, ceux qui ont été le moins étudiés. On a mesuré un certain nombre de vitesses de dissolution d'un gaz dans un liquide, mais la dissolution avec combinaison chimique a été complètement négligée. Nous avons pensé qu'il serait intéressant, après avoir fait des recherches à ce sujet, de rapprocher nos résultats des théories émises par ces savants et de rechercher s'il ne se présenterait pas des phénomènes nouveaux.

En fait, il n'existe pas de théorie générale sur les vitesses de réaction en milieu hétérogène. Le cas est très complexe. Le nombre des facteurs indépendants est souvent considérable et on n'est pas certain de les avoir tous trouvés. On conçoit facilement que dans ces conditions on n'ait pas encore réussi à édifier une théorie vraiment générale s'appliquant à tous les cas. Car, dit M. Boselli, « une théorie réellement générale des vitesses de réaction en milieu hétérogène devrait tenir compte des changements d'état physique, des phénomènes chimiques, de la diffusion et de l'état cinétique des fluides ».

« Ainsi posé, le problème est trop complexe pour être traité d'une façon générale. Aussi les théories sur les

systèmes hétérogènes faites jusqu'à présent sont-elles, les unes trop schématiques ; les autres d'une application limitée, en ce sens qu'elles supposent des conditions particulières et qu'elles ne peuvent convenir à beaucoup de cas. »

Nous n'avons pas la prétention de combler d'un seul coup cette lacune. Nous croyons cependant que les faits nouveaux que nous apportons contribueront peut-être à donner une orientation nouvelle à la question et, par ce fait, rendront service à la science.

Nous avons choisi le système liquide-gaz parce que ce dernier présente l'avantage de pouvoir donner une surface de séparation régulière et parfaitement mesurable. Nos résultats auront donc comme premier intérêt de donner la vitesse absolue.

Pour faire nos expériences, nous avons choisi trois corps bien définis, parfaitement connus et d'un usage courant. Ce sont les carbonates de sodium, de potassium et d'ammonium. Ils ont la propriété d'absorber l'acide carbonique pour se transformer en bicarbonates. Ces éléments ont encore la propriété de donner des équilibres avec certains sels en solution. Le système chlorure de sodium, chlorure d'ammonium, bicarbonate de sodium et bicarbonate d'ammonium à différentes températures a été étudié récemment par M. Toparescu (1). Le système chlorure de sodium, chlorure d'ammonium, carbonate de sodium et carbonate d'ammonium à différentes températures a été étudié par M. Mondain-Monval (2).

(1) C. R., t. 174, p. 1014.

(2) C. R., t. 174, p. 870.

L'étude de ces équilibres nous a permis d'orienter immédiatement nos recherches en nous indiquant les facteurs à étudier. Enfin une dernière raison a motivé notre choix. La transformation de ces carbonates en bicarbonates et la double décomposition qui se produit entre le bicarbonate d'ammonium et le chlorure de sodium, constituent la base d'une très grande industrie. Notre travail pourra donc jeter quelque lumière sur le procédé de la soude dit à « l'Ammoniaque ». Cette industrie quoique ancienne est cependant peu connue. Les industriels gardent jalousement leurs secrets et devant cette industrie le professeur de chimie industrielle n'a que des appareils à décrire.

Au cours de nos études expérimentales dont les résultats sont consignés dans la première partie de ce travail, trois phénomènes nous ont particulièrement frappés :

1° L'existence d'un maximum de vitesse de réaction avec l'élévation de la température ;

2° L'existence d'un maximum de vitesse de réaction avec l'augmentation de la concentration du corps absorbant. Le phénomène s'est reproduit d'une façon identique dans les trois cas que nous avons étudiés : carbonates neutres de sodium, de potassium et d'ammonium ;

3° L'influence des sels étrangers que nous avons ajoutés aux solutions absorbantes.

Nous donnerons aussi certains aperçus sur le coefficient de vitesse avec la température qui sont une conséquence de l'existence d'un maximum de vitesse avec l'élévation de la température.

L'existence d'un maximum de vitesse avec la tempéra-

ture a déjà été signalée par M. Boselli dans son étude sur l'absorption de l'oxygène par pyrogallate de potassium. Mais l'auteur ne donne pas à ce phénomène la signification que nous avons cru y voir.

Avant d'examiner ces différents cas, nous résumerons les résultats acquis en vérifiant si la théorie concorde avec nos expériences et nous dirons en plus quelques mots sur la viscosité et la diffusion, phénomènes qui jouent un très grand rôle dans les vitesses de réaction.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de chimie générale à la Sorbonne.

Je prie M. Henry Le Chatelier, membre de l'Institut, d'agréer mes plus sincères remerciements et l'expression de ma plus vive gratitude, pour les précieuses indications qu'il m'a données au cours de ces recherches.

J'offre aussi mes remerciements à M. le Professeur M. Guichard pour l'intérêt qu'il a témoigné et les bons conseils qu'il m'a prodigués.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les recherches que nous avons faites sont relatives au système gaz-liquide avec combinaison chimique. L'étude des réactions en milieu hétérogène dépend d'un grand nombre de facteurs indépendants. On connaît quelques facteurs d'ordre physique qui interviennent pour ralentir la réaction (viscosité, diffusion, convection, etc.), mais on n'a pas encore signalé d'action chimique retardatrice.

La vitesse d'absorption de l'acide carbonique par ces solutions est fonction d'un grand nombre de facteurs indépendants dont il s'agit de mettre l'influence en évidence. A première vue les facteurs les plus importants à étudier sont :

1° la concentration en carbonates neutres ou en ammoniacque ;

2° la présence de sels étrangers, chlorures ou bicarbonates ;

3° la température des solutions ;

4° la dilution de l'acide carbonique par des gaz inertes ;

5° l'agitation.

Dans l'étude des vitesses de réaction en milieu hétérogène, il y a un certain nombre d'autres facteurs dont l'influence a déjà été étudiée pour d'autres cas (1). Leur

(1) Vitesses de réactions dans les systèmes hétérogènes à plusieurs phases. Jacques Boselli, Thèse 1911.

importance semble plutôt secondaire dans les réactions que nous étudions. Je ne m'occuperai donc dans ce travail que de ceux énumérés plus haut.

Pour faire un ensemble complet qui permette des déductions théoriques, j'ai étudié la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les trois carbonates neutres de sodium, de potassium et d'ammonium. Les mêmes facteurs sont étudiés dans les trois cas.

Mode opératoire. — Le premier problème qui se pose dans l'étude des vitesses de réaction en milieu hétérogène, est la détermination de la vitesse absolue d'absorption par une surface déterminée. Les résultats que l'on obtient en faisant barboter un gaz dans un liquide ne peuvent être que relatifs et par suite difficilement comparables. Le volume des bulles gazeuses varie avec la densité du liquide, la position qu'elle occupe dans le milieu absorbant, etc., la surface absorbante est pratiquement impossible à déterminer. J'ai donc été obligé dès le début de laisser de côté cette méthode. J'ai imaginé pour résoudre cette difficulté l'appareil dont le schéma est donné fig. I. Il se compose d'un tube de verre A, dont le diamètre est déterminé par approximations successives de la vitesse d'absorption que l'on veut mesurer. Il est d'autant plus grand que la vitesse est plus petite. Une des extrémités du cylindre est reliée à une burette F, graduée en 1/10 de centimètre cube. Un robinet à trois voies E sert soit à évacuer le liquide, soit à introduire le gaz carbonique dans l'appareil. Au sommet de la chambre d'absorption se trouve un robinet D, et un joint à mercure B, qui laisse

passer la tige d'un agitateur C. Lorsqu'on veut remplir l'appareil, on ouvre les robinets D et E, et on fait arriver

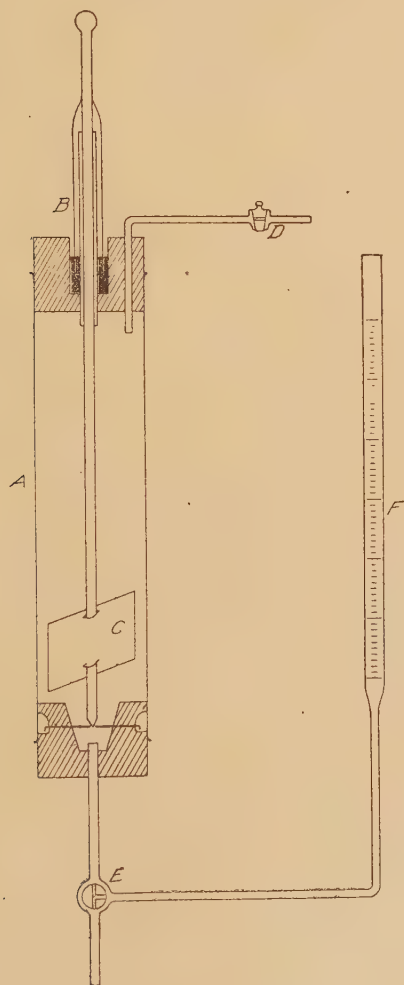


FIG. 1.

en E un courant d'acide carbonique. Après un certain temps, quand on juge que la chambre est parfaitement

remplie, on tourne le robinet de façon à mettre en communication la chambre d'absorption avec la burette graduée qui a été préalablement remplie avec la solution dont on veut mesurer la vitesse d'absorption. Le liquide entre dans le tube A. A un moment choisi, on ferme le robinet D et on met l'agitateur en marche. A l'aide d'un chronomètre on mesure le temps nécessaire pour absorber un nombre déterminé de centimètres cubes. Au début de l'expérience, le niveau du liquide dans la burette est plus élevé de 1 1/2 à 2 centimètres que celui de la chambre A. Pour éviter les causes d'erreur, on s'arrange pour que la dépression soit aussi de 1 1/2 à 2 centimètres. On compense ainsi les erreurs dues aux variations de pression. Les causes d'erreur sont relativement petites. En pratique, elles reviennent uniquement à la manipulation du chronomètre et à la difficulté de mesurer le temps précis du passage en un point d'un liquide en mouvement.

Ce point établi, je me suis servi pour faire les autres mesures, de la burette de Bunte étalonnée avec l'appareil précédent. Son maniement est simple et rapide. Il suffit de la remplir de gaz carbonique et de mettre la solution absorbante dans l'entonnoir. On ferme le robinet du bas et on met la burette en communication avec l'entonnoir. Le liquide pénètre dans la chambre absorbante, en suivant les parois sur lesquelles il se répartit en une mince couche. La surface est donc constante et l'agitation maxima. Il ne reste plus qu'à mesurer au chronomètre la vitesse d'ascension du liquide dans la burette.

Il est facile de se rendre compte que si l'absorption est lente, la couche de liquide sera très mince et se saturera

avant d'avoir complètement recouvert la surface. L'absorption diminue et finit par s'arrêter. Si elle est trop rapide, l'orifice qui laisse passer le liquide est trop petit. La résistance offerte est une cause d'erreur.

Pour faire des mesures exactes avec la burette de Bunte, il faut opérer dans les conditions suivantes :

1° La burette doit être verticale si l'on veut assurer une bonne répartition du liquide sur les parois ;

2° Pour la même considération, il faut que le verre soit mouillé à l'intérieur. A cet effet, on fait passer dans la burette quelques centimètres cubes de la solution ; on attend une dizaine de secondes et alors on peut faire la mesure. La liqueur qui a ainsi mouillé les parois de la burette, continue à absorber le gaz carbonique, crée un vide partiel et facilite ainsi l'amorçage de l'absorption ;

3° Pour des raisons que l'on comprend facilement, il est nécessaire que le liquide dans l'entonnoir et le gaz de la chambre d'absorption soient à la même température. Un manchon d'eau sert de régulateur.

3° Appareil

Les appareils que je viens de décrire ne conviennent pas pour mesurer les grandes vitesses. Comme nous avons à mesurer les vitesses d'absorption de l'acide carbonique par des solutions d'ammoniaque, nous avons construit un troisième appareil (fig. 2) analogue au précédent et composé des mêmes parties essentielles. Les vitesses se mesurent dans la burette horizontale dans laquelle se meut un piston long de un centimètre. Ce pis-

ton est en verre mince, on l'enduit de collodion afin de retenir l'eau le long des parois et faciliter ainsi sa marche.

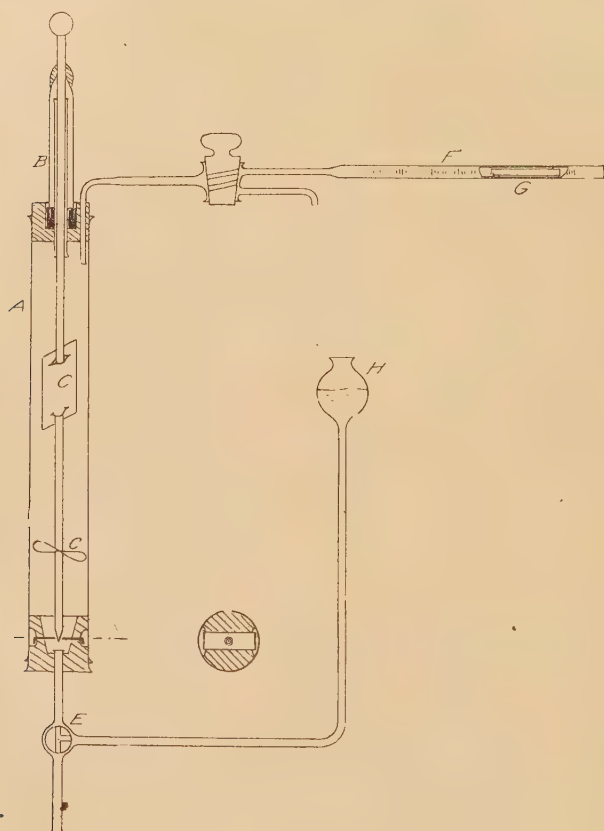


FIG. 2.

Comme dans le cas précédent, j'ai dû étalonner cet appareil, car la résistance due à la masse et au frottement du piston est une cause d'erreur assez importante.

CARBONATE NEUTRE DE SODIUM

L'acide carbonique réagit sur le carbonate neutre de sodium pour donner du bicarbonate



Les facteurs étudiés sont : la concentration en carbonate neutre de sodium et en sels étrangers, la température des solutions, la dilution de l'acide carbonique par des gaz inertes et l'agitation des solutions.

DANS CE TRAVAIL, TOUTES LES CONCENTRATIONS SONT EXPRIMÉES EN MOLÉCULES-GRAMMES MULTIPLIÉS PAR 10^{-2} DANS 100 GRAMMES D'EAU.

LES VITESSES V SONT EXPRIMÉES EN CENTIMÈTRES CUBES DE GAZ ABSORBÉS EN UNE SECONDE PAR CENTIMÈTRE CARRÉ DE SURFACE ABSORBANTE.

DANS LES DIAGRAMMES, V EST MULTIPLIÉ PAR 10^4 .

Dans le tableau suivant, à la température de 15° , je donne les vitesses d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre de sodium. La colonne A contient les chiffres obtenus avec l'appareil I et la colonne B ceux obtenus avec la burette de Bunte ; cette dernière a été talonnée avec la solution contenant $\frac{5.6}{100}$ molécule-gramme de carbonate neutre de sodium.

Tableau I

CO ³ Na ²	V. 10 ⁴	V. 10 ⁴	CO ³ Na ²	V. 10 ⁴	V. 10 ⁴
	A	B		A	B
1	6,2		11,1	14,8	14,7
1,8	11,8		13,9	12,8	12,5
3,7	18		17,0	10,9	10,0
5,6	18,7	18,7	18,6	10,0	9,8
7,4	18,2	18,2			
9,3	16,4	16,6			

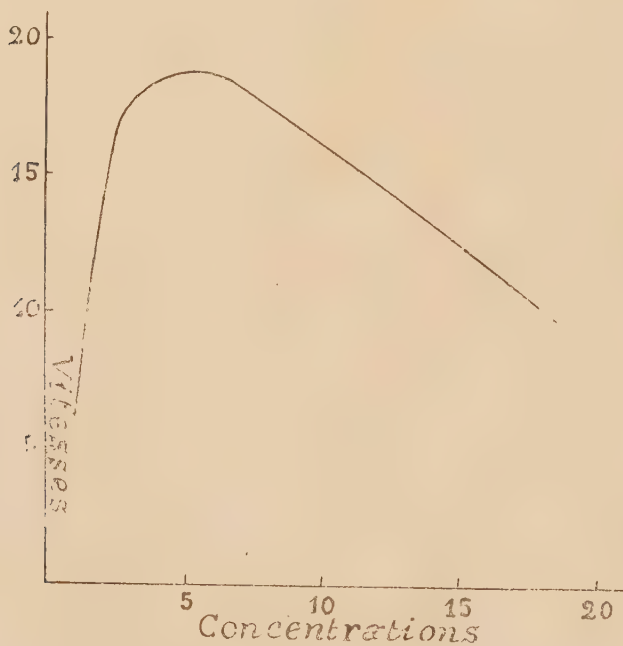


FIG. 3. — Diagramme montrant la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre de sodium,

Le diagramme précédent, fig. 3, montre les variations de la vitesse avec la concentration. Les vitesses sont portées en ordonnées et les concentrations en abscisses.

Concentration en sels étrangers. — Pour mesurer l'in-

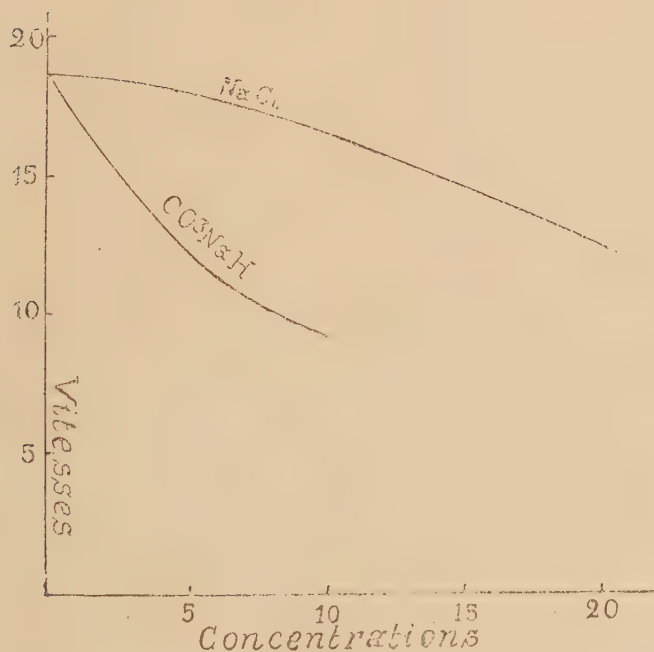


FIG. 4. — Diagramme montrant l'influence du bicarbonate et du chlorure de sodium sur la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre de sodium.

fluence des sels étrangers, j'ai ajouté à une solution type

de carbonate neutre de sodium ($\frac{5,6}{100}$ de molécule-gramme) des quantités variables de chlorure et de bicarbonate de sodium. Les vitesses de réaction de ces solutions sont données dans le tableau suivant :

Tableau II

Mol. $\text{CO}^3 \text{Na}^2$, $5,8.10^{-2}$		Mol. $\text{CO}^3 \text{Na}^2$, $5,6.10^{-2}$	
$\text{CO}^3 \text{Na H}$	V. 10^4	Na Cl	V. 10^4
2,5	15,0	6,8	18,6
5,0	11,8	13,7	16,6
7,5	10,0		
		20,6	12,5
10,0	8,9		

Le diagramme fig. 4 montre l'influence de ces deux facteurs. Les vitesses sont toujours portées sur l'axe des ordonnées et les concentrations sur l'axe des abscisses.

Influence de la température. — Nous avons étudié l'influence de la température sur les solutions de carbonate neutre et sur les solutions contenant à la fois, du carbonate neutre, du bicarbonate et du chlorure de sodium. Les tableaux qui suivent donnent les vitesses d'absorption de ces solutions.

Tableau III

Température	Mol. $\text{CO}^3 \text{Na}^2 \times 10^{-2}$			
	5,6	9,3	13,9	18,6
15	18,7	16,6	12,5	9,8
20	24,1	22,2	18,3	16,3
30	44,1	41,6	35,6	24,7
40	68,9	65,1	53,5	42,8
50	100,0	91,0	78,0	60,0
60	136,0	116,0	107,0	85,0
70	214,2			
80	250,0			

Carbonate neutre et bicarbonate de sodium

Tableau IV

Température	Mol. $\text{CO}^3 \text{Na}^2 \ 5,6 \times 10^{-2}$			
	Mol. $\text{CO}^3 \text{Na} \text{H} \times 10^{-2}$			
	2,5	5	7,5	10
15	15,0	12,0	10,0	8,9
20	20,0	16,2	12,9	10,0
30	32,0	24,2	19,4	15,7
40	50,0	38,5	30,0	23,0
50	71,0	52,0	41,6	33,3
60	88,0	72,5	57,6	50,0
70			83,3	
80			107,1	

Carbonate neutre et chlorure de sodium*Tableau V*

Température	Mol. $\text{CO}^3 \text{Na}^2 \ 5,6 \times 10^{-2}$		
	Mol. $\text{Na Cl} \times 10^{-2}$		
	6,8	13,7	20,6
15	18,6	16,6	12,5
20	23,2	20,5	18,2
30	40,0	32,7	27,2
40	65,2	49,5	39,5
50	88,2	70,0	45,5
60	125,0	93,0	70,0
70	160,0	115,0	88,8
80	214,0	150,0	109,0

Carbonate neutre, bicarbonate et chlorure de sodium*Tableau VI*

Mol. $\text{CO}^3 \text{Na}^2 \times 10^{-2}$		5,6	5,6	9,3	1,8
Mol. $\text{CO}^3 \text{Na H} \times 10^{-2}$		2,5	10	sat.	sat.
Mol. $\text{Na Cl} \times 10^{-2}$		3,4	10,3	10,3	13,6
Température	15				
	20	12,5	10,0	10,0	
	30	15,0	13,6	13,0	7,0
	40	25,2	21,4	21,4	10,5
	50	36,4	31,2	31,2	19,0
	60	49,0	45,4	45,4	25,0
	70	78,0	79,0	75,0	33,3
	80	109,0	88,2	88,2	50,0

Le diagramme fig. 5 donne les courbes de vitesse pour quelques solutions : la courbe 5,6 de carbonate neutre ; la courbe 2 : 5,6 de carbonate neutre avec 5 de bicarbo-

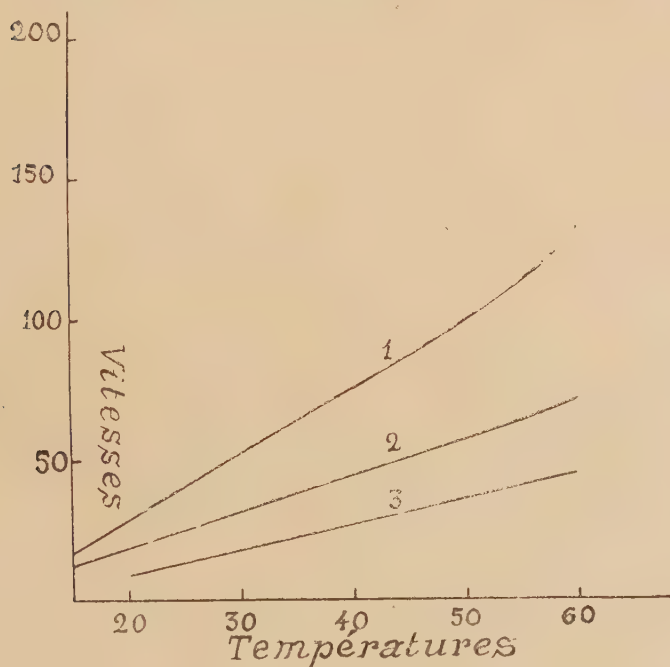


FIG. 5. — Diagramme montrant l'influence de la température sur les solutions de carbonate neutre en présence de sels étrangers.

nate, et la courbe 3 : 5,6 de carbonate neutre avec 10 de bicarbonate et 10,3 de chlorure de sodium.

Influence de la dilution de l'acide carbonique par des gaz inertes. — Pour faire ces mesures, j'ai pris une solution contenant $\frac{5,6}{100}$ molécule-gramme de carbonate neutre de sodium. La concentration de l'acide carbonique dans le mélange a été mesurée avec la burette de Bunte. Le gaz

carbonique était absorbé par une solution de soude caustique. Voici les résultats que j'ai obtenus à la température de 20° et de 40°. On trouvera à propos du potassium le diagramme qui représente ces chiffres :

Tableau VII
Concentration en CO² pour 100

Température	100	80	40	16	10,4	7,4	3,8
20°	24,1	20,0	15,6	7,1	3,1	1,6	0,8
40°	78,9	55,5	33,3	14,2	5,5	2,2	1,1

Influence de l'agitation. — L'agitation du liquide a une très grande influence sur la vitesse d'absorption. Quand un liquide au repos absorbe un gaz, il se forme à la surface une couche qui se sature très rapidement. La vitesse de réaction devient alors fonction de la diffusion et par suite de l'agitation. Ces mesures ont été faites avec l'appareil n° 1, à la température de 15°, avec une solution contenant $\frac{5,6}{100}$ molécule-gramme de carbonate neutre. L'agitateur tournait à 50 tours à la minute.

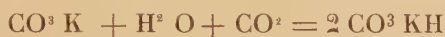
Tableau VIII

Concentration en CO ²	100	50	29
Avec agitation	18,75	12,00	5,14
Sans agitation	9,05	6,00	3,86

L'agitation dans le gaz n'a pas donné de différences importantes pour de fortes concentrations en gaz carbonique. Pour les faibles concentrations les mesures n'étaient pas concordantes.

CARBONATE NEUTRE DE POTASSIUM

L'acide carbonique réagit sur le carbonate neutre de potassium pour donner du bicarbonate, suivant l'équation



Les facteurs étudiés pour le carbonate de potassium sont les mêmes que pour le précédent : la concentration en carbonate neutre et en sels étrangers, la température et la dilution de l'acide carbonique par des gaz inertes.

Les concentrations sont toujours exprimées en centièmes de molécule-gramme dans 100 gr. d'eau et les vitesses en centièmes cubes de gaz absorbés en une seconde par centimètre carré de surface absorbante.

Concentration en carbonate neutre. — Les variations de la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre de potassium à la température de 15° sont données dans le tableau suivant :

Tableau IX

Mol. CO ³ K ² 10 ⁻²	V. 10 ⁴	Mol. CO ³ K ² 10 ⁻²	V. 10 ⁴	Mol. CO ³ K ² 10 ⁻²	V. 10 ⁴
0,47	24,6	9,4	40,5	22,6	22,3
0,94	36,5	14,1	36,5	28,1	15,3
2,8	42,8	18,2	32,4	37,7	
5,6	42,8		27,8		

Le diagramme fig. 6, montre la marche du phénomène. A partir d'une vitesse maxima, aux environs de la concentration 2,8, la vitesse d'absorption diminue réguliè-

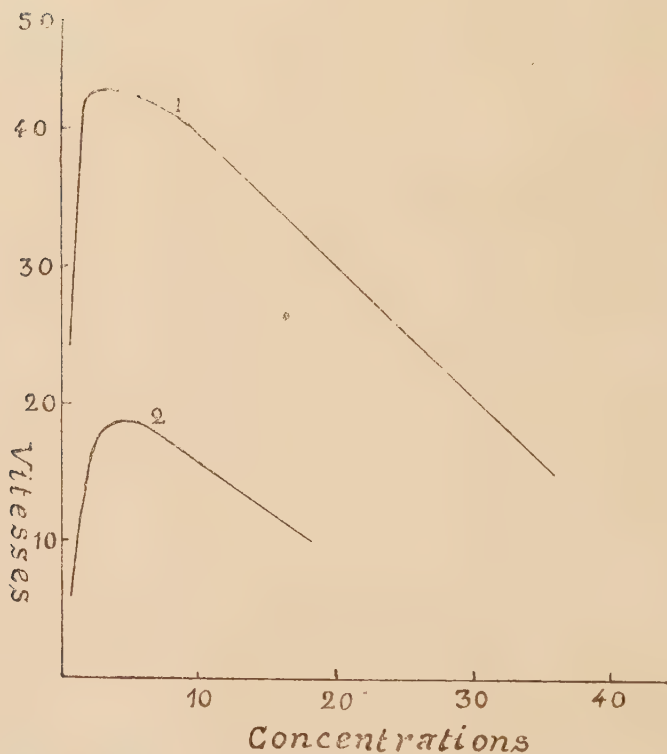


FIG. 6. — Diagramme montrant la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre de potassium.

rement suivant une droite. La courbe 2 représente le carbonate neutre de sodium:

Concentration en sels étrangers. — La présence de chlorure et de bicarbonate de potassium, comme dans le

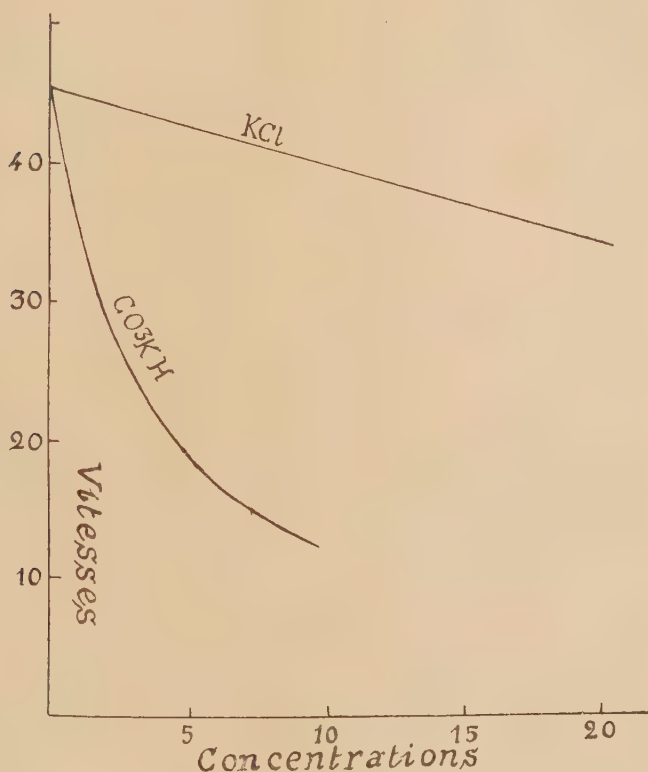


FIG. 7. — Diagramme montrant l'influence du chlorure et du bicarbonate de potassium sur la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre de potassium.

cas précédent, diminue la vitesse de réaction. A la température de 15°, nous avons obtenu les chiffres suivants :

Tableau X

Mol. $\text{CO}^3 \text{K}^2$, $5,6 \cdot 10^{-2}$		Mol. $\text{CO}^3 \text{K}^2$, $5,6 \cdot 10^{-2}$	
$\text{CO}^3 \text{KH} \cdot 10^{-2}$	V. 10^4	K Cl 10^{-2}	V. 10^4
2,3	25,0	6,9	40,5
4,7	19,7	13,8	38,4
7,1	15,3	20,7	35,7
9,4	14,5		

Le diagramme suivant, fig. 7, représente ces résultats. Les vitesses sont portées sur l'axe des ordonnées, et les concentrations sur l'axe des abscisses.

Influence de la température. — Le tableau suivant montre l'influence de la température sur les solutions de carbonate neutre de potassium.

Tableau XI

Température	Mol. $\text{CO}^3 \text{K}^2 \cdot 10^{-2}$			
	0,47	5,6	18,8	35,7
15	24,6	42,8	32,3	15,3
20	31,2	55,5	39,4	20,0
30	40,5	88,2	57,6	30,0
40	57,6	125,0	88,2	46,0
50	78,9	187,5	136,3	71,4
60	88,2	250	187,5	100,7

Carbonate neutre et bicarbonate de potassium*Tableau XII*

Température	Mol. $\text{CO}^3 \text{K}^2$, 5,6 10^{-2}	
	Mol. $\text{CO}^3 \text{KH}$ 10^{-2}	
	2,3	7,1
15	25,0	15,3
20	30,6	20,5
30	46,8	30,6
40	68,1	42,8
50	100,0	67,1
60	150,0	89,2

Le diagramme, fig. 8, représente ces chiffres pour les solutions à 5,6 de carbonate neutre, 5,6 de carbonate neutre avec 2,3 de bicarbonate et enfin la courbe 3 : 5,6 de carbonate neutre, 3,1 de bicarbonate et 10 de chlorure de potassium.

Carbonate neutre, bicarbonate et chlorure de potassium*Tableau XIII*

Température	20	30	40	50	60
$\text{CO}^3 \text{K}^2$ 6,5, $\text{CO}^3 \text{KH}$ 7,1 K Cl 10	19,2	28,3	41,6	60,0	83,3
$\text{CO}^3 \text{K}^2$, 0, 94, $\text{CO}^3 \text{KH}$ 7,1 KCl, 10, 3	6,1	12,9	18,7	27,2	38,6

Influence de la dilution de l'acide carbonique par des gaz inertes. — Nous avons étudié l'influence de ce fac-

teur à la température de 20° et 40° avec une solution contenant $\frac{5,6}{100}$ molécule-gramme de carbonate neutre de

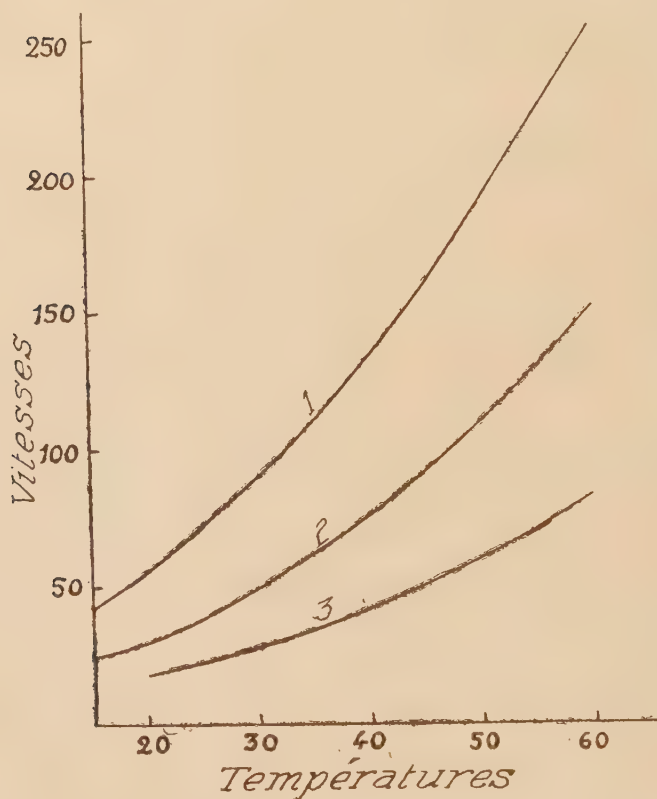


FIG. 8. — Diagramme montrant l'influence de la température sur les solutions contenant du carbonate neutre de potassium et des sels étrangers.

potassium dans 100 gr. d'eau. Les concentrations en gaz carbonique ont été étudiées comme précédemment.

Tableau XIV

CO ² pour 100	100	78	64	45	18,3	11,6	6,3
20°	55,5	42,3	35,6	25,0	10,0	4,5	1,9
40°	125,0	109,0	81,6	52,0	19,0	11,0	4,2

Le diagramme, figure 9, montre la marche du phénomène pour les solutions de carbonate neutre de sodium

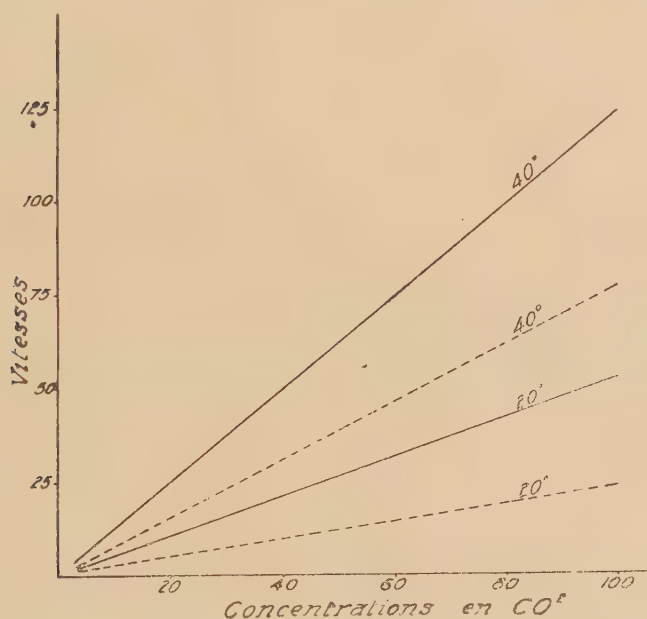


FIG. 9. — Diagramme montrant l'influence de la dilution de l'acide carbonique par des gaz inertes.

et de potassium. Les courbes en pointillés représentent le sodium. On constate, qu'aux erreurs expérimentales près, il y a proportionnalité rigoureuse entre la vitesse d'absorption et la concentration en acide carbonique.

CARBONATE NEUTRE D'AMMONIUM

Le bicarbonate d'ammonium que l'on obtient en faisant passer sur le sel du commerce un courant de gaz carbonique pendant 24 heures, est un corps bien défini. On peut partir de ce bicarbonate pour préparer les solutions de carbonate neutre. On dissout dans une solution titrée d'ammoniaque, un poids calculé de bicarbonate pur et sec. Les solutions ainsi préparées ont donné à la température de 25° les vitesses d'absorption suivantes :

Tableau XV

Mol. $\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2 \cdot 10^{-2}$	V. 10^4	Mol. $\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2 \cdot 10^{-2}$	
0,25	7,5	4	280,0
0,5	35,7	6	308,0
1,0	117,1	8	333,3
2,0	124,2		

On voit que la courbe des vitesses tend vers un maximum. Il n'a pas été possible de l'atteindre en employant la burette de Bunte. En présence de bicarbonate d'ammonium, qui ralentit la réaction, on peut au contraire observer ce maximum. J'ai ajouté aux différentes solutions de carbonate neutre $3 \cdot 10^2$ molécule-gramme de bicarbonate carbonate neutre $3 \cdot 10^{-2}$ molécule-gramme de bicarbonate

d'ammonium. En employant cet artifice, j'ai obtenu les chiffres suivants à la température de 3° :

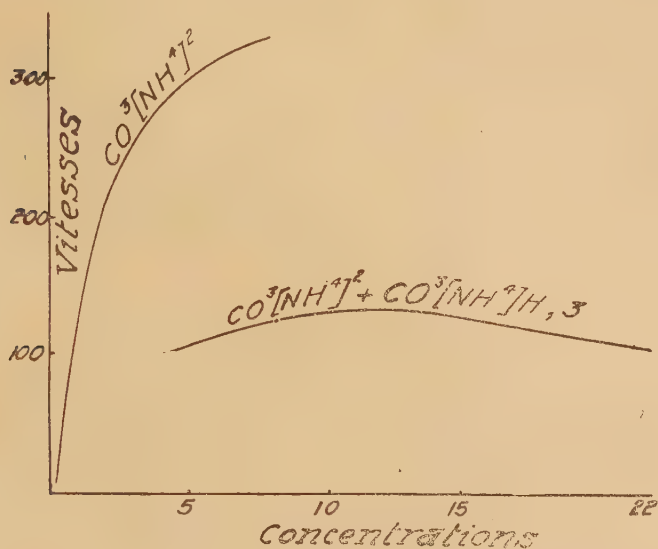


FIG. 10. — Diagramme montrant la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre d'ammonium.

Tableau XVI

$\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2 \cdot 10^{-2}$	V. 10^4	$\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2 \cdot 10^{-2}$	V. 10^4
4	100,0	15	130,0
6	115,0	18	120,0
10	130,0	22	111,0
12	138,0		

Les chiffres de ces deux tableaux sont représentés par le diagramme figure 10.

Influence de la concentration en sels étrangers. — Les sels qui se trouvent en présence du carbonate neutre d'ammonium pendant la précipitation du bicarbonate de sodium ont pour effet de ralentir la vitesse de réaction. L'influence de chacun de ces sels à la température de 20° est donnée dans les quatre tableaux qui suivent. A une solution type contenant 4/100 molécule-gramme de carbonate neutre, j'ai ajouté chacun de ces sels à des concentrations variables.

Bicarbonate d'ammonium

Mol. $\text{CO}^3 (\text{NH}^4) \text{ H. } 10^{-2}$	0	2	5	7	10
V. 10^4	250	220	143	105	63

Bicarbonate de sodium

Mol. $\text{CO}^3 \text{ Na H. } 10^{-2}$	0	4	6	8
V. 10^4	250,0	150,0	93,8	83,0

Chlorure de sodium

Tableau XVII

Mol. Na Cl. 10^{-2}	V. 10^4	Mol. Na Cl. 10^{-2}	V. 10^4	Mol. Na Cl. 10^{-2}	V. 10^4
0	250	20	180	40	108
5	232	25	172	45	97
10	208	30	143,5	50	77
15	205	35	130		

Chlorure d'ammonium

Tableau XVIII

Mol. NH_4Cl . 10^{-2}	V. 10^4	Mol. NH_4Cl . 10^{-2}	V. 10^4	Mol. NH_4Cl . 10^{-2}	V. 10^4
0	250	20	228	40	203
5	245	25	215	45	192
10	238	30	214	55	179
15	232	35	200		

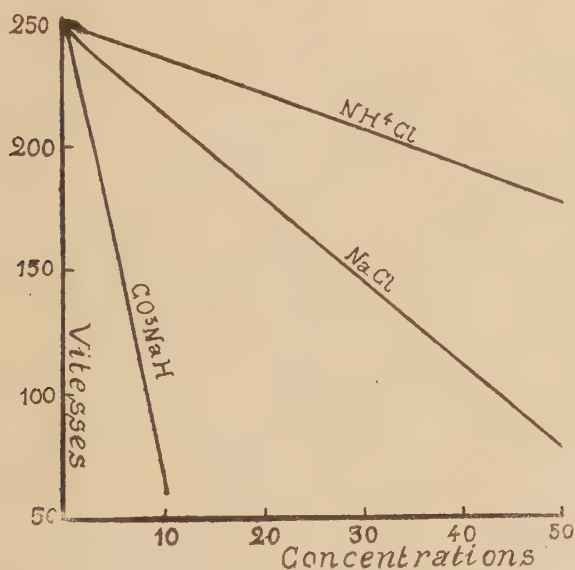


FIG. II. — Diagramme montrant l'influence des sels étrangers sur la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre d'ammonium.

Le diagramme (fig. II) permet de se rendre compte de

l'influence de chacun de ces facteurs. La courbe du bicarbonate d'ammonium n'est pas donnée. En regardant les chiffres, on voit qu'elle se place très près du bicarbonate de sodium. Il est intéressant de noter l'action presque identique des deux bicarbonates et la différence entre les deux chlorures.

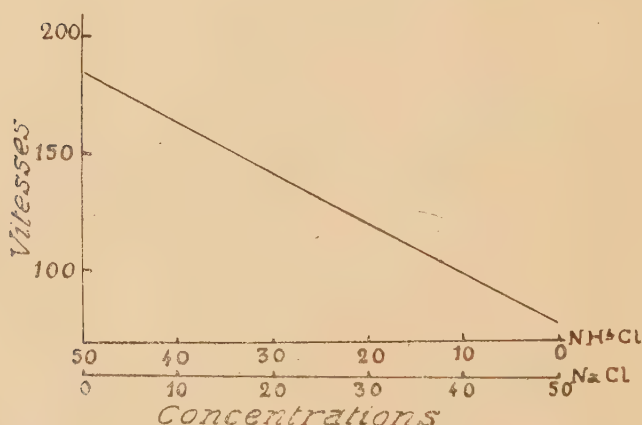


FIG. 12. — Diagramme montrant l'influence de la concentration en chlorure de sodium et d'ammonium sur les solutions de carbonate neutre d'ammonium.

Ces faits semblent, à première vue, difficiles à expliquer. Cependant, comme nous le verrons plus loin, la théorie de la diffusion nous donne une explication rationnelle de ce phénomène. Les bicarbonates, en présence des solutions de carbonate neutre d'ammonium, ont une action retardatrice plus marquée que les chlorures de sodium et d'ammonium. Nous avons retrouvé ce même

fait quand nous avons étudié les vitesses d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre de sodium et de potassium.

On peut expliquer ces phénomènes en se basant sur les théories de la dissociation électrolytique. En effet, les bicarbonates de sodium, de potassium et d'ammonium libèrent, en se dissolvant dans l'eau, des ions CO_3^{2-} . Ces ions sont, dans le cas qui nous occupe, de même nature que le gaz absorbé. Ces bicarbonates résultent de la combinaison d'une base forte avec un acide faible. Quand on les dissout dans l'eau, ils sont fortement hydrolysés. Ces solutions ont tendance à perdre du gaz carbonique. Nous reviendrons dans un autre chapitre sur ce sujet.

Pendant toutes les transformations de la saumure ammoniacale le poids de chlore mis en œuvre dans la solution est constant. Chaque molécule de chlorure de sodium qui se transforme en bicarbonate donne naissance à une quantité équivalente de chlorure d'ammonium. Les variations de la vitesse de réaction dues à cette transformation sont données dans le tableau suivant :

Tableau XIX

Mol. Na Cl. 10^{-2}	50	40	30	20	10	0
Mol. NH_4 Cl. 10^{-2}	0	10	20	30	40	50
V. 10^4	77	107	125	147	170	179

On reconnaît à l'examen du diagramme fig. 12 que la vitesse d'absorption est exactement proportionnelle aux quantités des deux sels présents dans la solution.

Influence de la température. — Dans la fabrication de la soude, la température à laquelle il faut maintenir les appareils pendant l'absorption de l'acide carbonique est un des points les plus délicats. Nous avons étudié avec soin l'influence de la température sur les solutions contenant en dissolution les divers sels que l'on rencontre pendant la précipitation. A la fin de l'opération, le bicarbonate d'ammonium et le chlorure d'ammonium dominent et ont une influence prépondérante sur la vitesse de réaction. Le bicarbonate de soude, dont la solubilité est presque nulle en présence de chlorure de sodium, est toujours en très petite quantité. Les tableaux qui suivent donnent l'influence de la température sur les solutions bicarbonatées.

Tableau XX

Température	Mol. $\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2 \cdot 4,10^{-2}$			
	Mol. $\text{CO}^3 \text{NH}^4 \text{H} \cdot 10^{-2}$			
	0	4	6	8
3	136.0	71.0	55.0	38.0
10	195.2	100.0	80.0	60.0
20	254.0	150.0	113.0	83.0
25	280.0	166.6	123.4	96.0
35	305.0	177.5	120.0	90.0
45	310.0	170.0	90.0	50.0
55	290.0	100.7	42.5	1.0
60	270.0	75.0	1.0	

Tableau XXI

Température	Mol. $\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2$ 8.10^{-2}			
	Mol. $\text{CO}^3 \text{NH}^4 \text{H}$ 10^{-2}			
	0	3	8	1^2
3	170.0	125.0	80.0	55.5
10	241.5	159.0	100.0	88.0
20	310.5	220.0	150.0	127.0
25	333.3	250.0	166.6	139.0
35		270.0	166.0	125.0
45		272.7	140.0	88.0
55		214.2	70.4	23.0
60		166.6	21.5	

Tableau XXII

Température	Mol. $\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2$, 6.10^{-2}			
	Mol. $\text{CO}^3 \text{NH}^4 \text{H}$ 10^{-2}			
	0	3	6	8
3	150.0	115.4	80.0	62.0
10	220.0	150.0	110.0	87.3
20	285.0	203.5	152.0	133.3
25	308.0	222.2	166.6	150.0
35		250.0	166.6	150.0
45		250.0	150.0	125.0
55		214.0	75.0	40.0
60		75.0	18.0	11.2

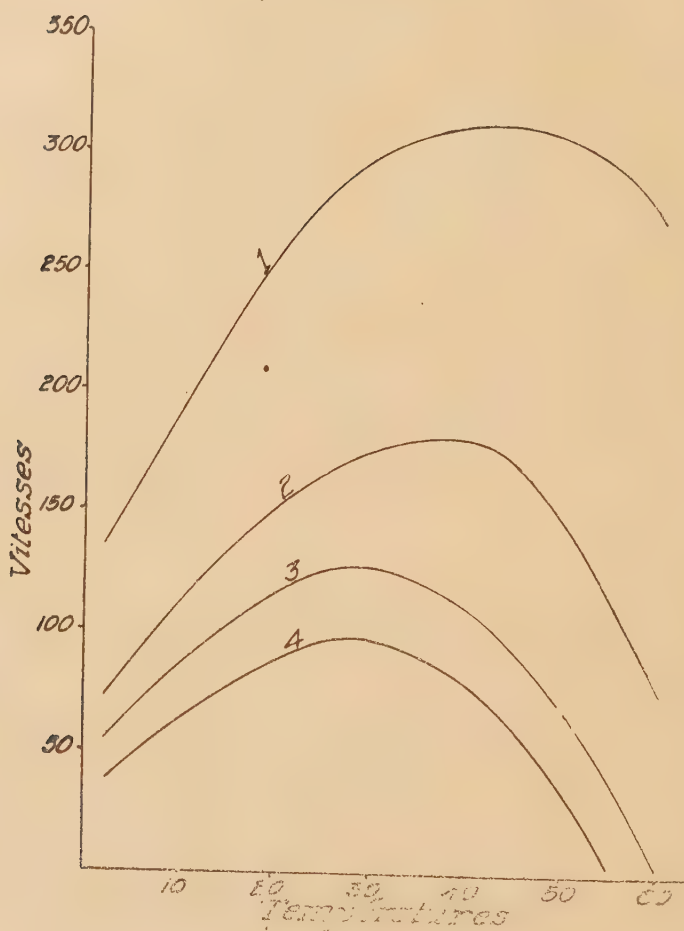


FIG. 13. — Diagramme montrant l'influence de la température sur une solution contenant 4/100 molécule-gramme de carbonate neutre avec des concentrations variables en bicarbonate d'ammonium.

Les diagrammes (fig. 13 et 14) représentent les chiffres obtenus avec les solutions à 0.04 et 0.08 molécule-gramme de carbonate neutre. Les vitesses sont portées sur l'axe des ordonnées et les températures sur l'axe des

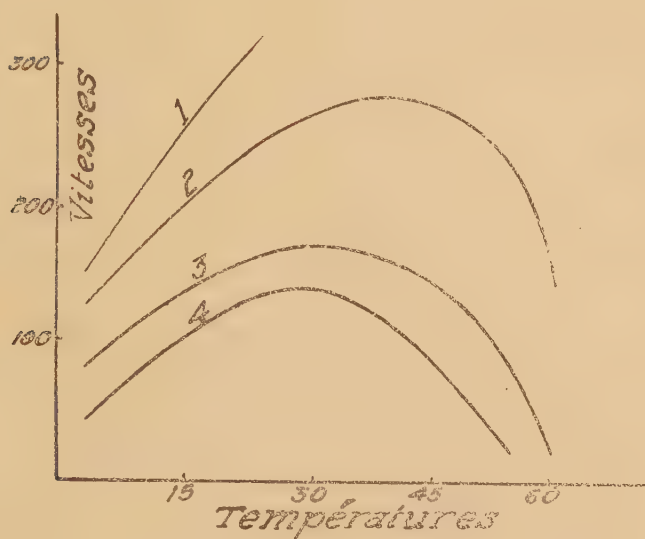


FIG. 14. — Diagramme montrant l'influence de la température sur une solution contenant 8/100 molécule-gramme de carbonate neutre avec des concentrations variables en bicarbonate d'ammonium.

abscisses. On reconnaît aisément que le maximum de vitesse se déplace sur l'axe des températures avec le degré de concentration en bicarbonate d'ammonium. Le phénomène est d'autant plus marqué que la concentration en carbonate neutre est moins grande et inversement pour le bicarbonate. Dans certains cas le maximum est atteint avant la température de 30°.

Bicarbonate de sodium. — Le bicarbonate de sodium est toujours en très petite quantité dans les solutions en raison de son insolubilité en présence de chlorure de

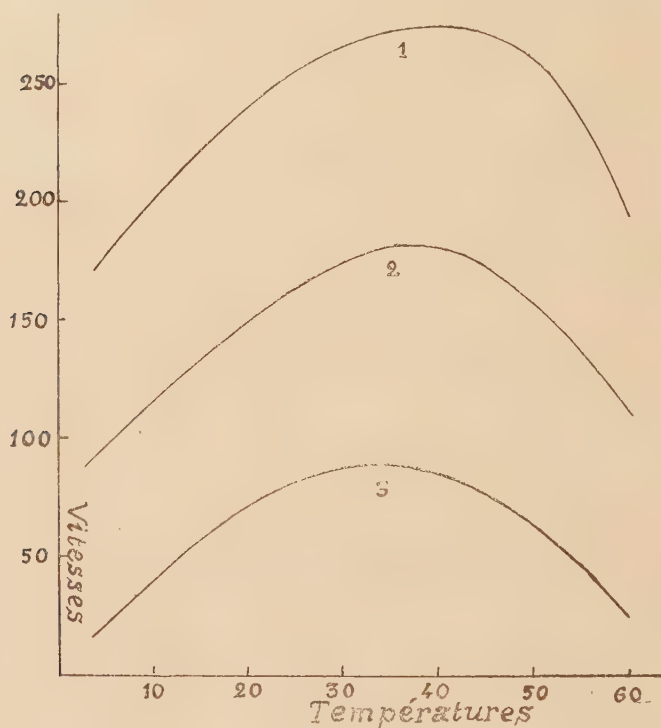


FIG. 15.

Diagramme montrant l'influence de la température sur les solutions contenant du bicarbonate de sodium.

sodium. Nous avons quand même fait une étude complète de ce facteur, sans nous occuper des quantités que l'on rencontre dans la pratique. Les vitesses d'absorption de ces solutions sont données dans le tableau qui suit.

Tableau XXIII

Température	Mol. $\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2$, $4 \cdot 10^{-2}$		
	Mol. $\text{CO}^3 \text{Na H}$, 10^{-2}		
	2	5	10
3	169.0	92.0	15.0
10	208.0	120.0	34.0
20	235.0	150.0	65.0
30	258.0	175.0	87.8
40	272.0	182.0	83.0
50	245.0	164.0	55.5
60	192.0	108.0	28.5

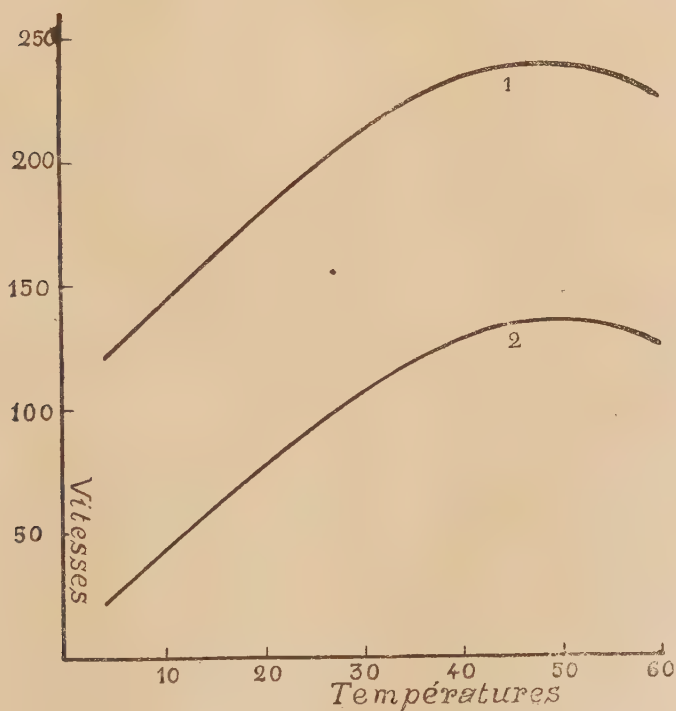


FIG. 16. -- Diagramme montrant l'influence de la température sur les solutions contenant du chlorure de sodium.

Le diagramme (fig. 15) montre que le bicarbonate de sodium a une action analogue au bicarbonate d'ammonium mais beaucoup moins marquée. Avec une solution plus concentrée en carbonate neutre, son action serait nulle.

Chlorure de sodium. — Les liqueurs contenant du chlorure de sodium en solution ont donné les résultats suivants :

Tableau XXIV

Température	Mol. $\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2$, $4 \cdot 10^{-2}$	
	Na Cl, $20 \cdot 10^{-2}$	Na Cl, $50 \cdot 10^{-2}$
3	120	20
10	143	40
20	186	77
30	205	105
40	230	125
50	242	134
60	230	125

Nous avons vu que le facteur concentration en chlorure de sodium avait une grande influence sur la vitesse de réaction. La température ne déplace pas le maximum de vitesse (figure 16).

Chlorure d'ammonium. — La présence de chlorure d'ammonium dans les solutions nous a donné les résultats consignés dans le tableau suivant :

Tableau XXV

Température	Mol. $\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2$. 4.10^{-2}			
	Mol. $\text{NH}^4 \text{Cl}$. 10^{-2}			
	10	20	30	50
3	230	200	185	165
10	245	220	200	180
20	264	234	220	189
30	272	242	228	180
40	270	240	214	133
50	220	187	128	65
60	134	71	20	

Le diagramme (figure 17) qui représente ces chiffres, montre que le maximum de vitesse se déplace sur l'axe des températures avec le degré de concentration. Il importe de remarquer que l'influence du chlorure d'ammonium est analogue à celle du bicarbonate. Comme ces deux sels sont en présence dans la solution et que d'autre part leur quantité augmente à mesure que la fabrication s'avance, leur action s'ajoute l'une à l'autre et se fait surtout sentir la fin de l'opération. Ces données montrent la nécessité de refroidir les appareils à la fin de la carbonatation.

Chlorure de sodium et d'ammonium. — L'influence de la température sur les solutions contenant à la fois des chlorures de sodium et d'ammonium était facile à pré-

voir. J'ai cru bon cependant de les étudier. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant. Le diagramme figure 18 montre bien l'action différente que la chaleur

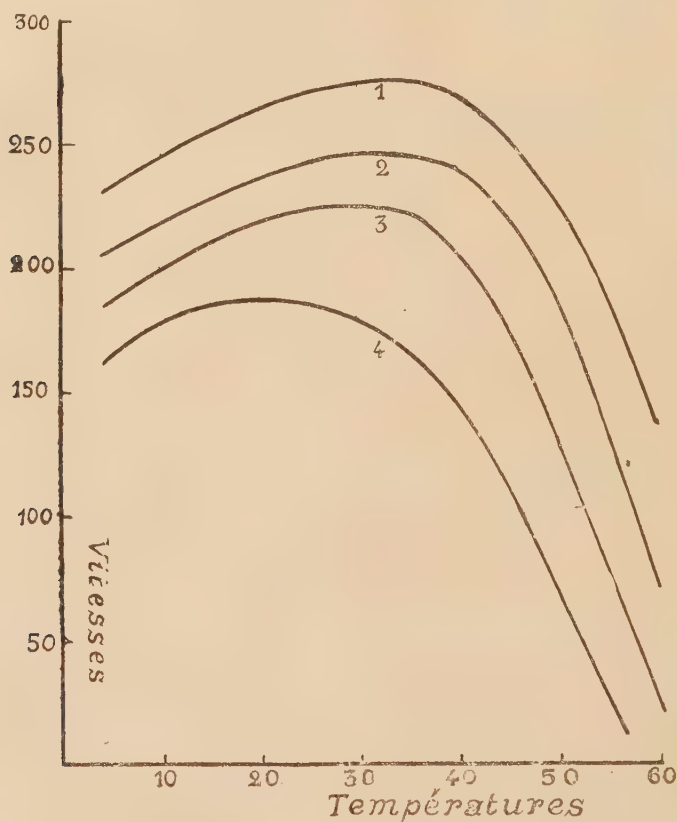


FIG. 17. — Diagramme montrant l'influence de la température sur les solutions contenant du chlorure d'ammonium.

produit sur les solutions contenant les deux sels. La courbe 1 représente la solution contenant, en centièmes de molécule-gramme, Na Cl 20, NH^4Cl 30 ; la courbe 2 Na Cl 30, NH^4Cl 20 et la courbe 3, Na Cl 40, NH^4Cl 10.

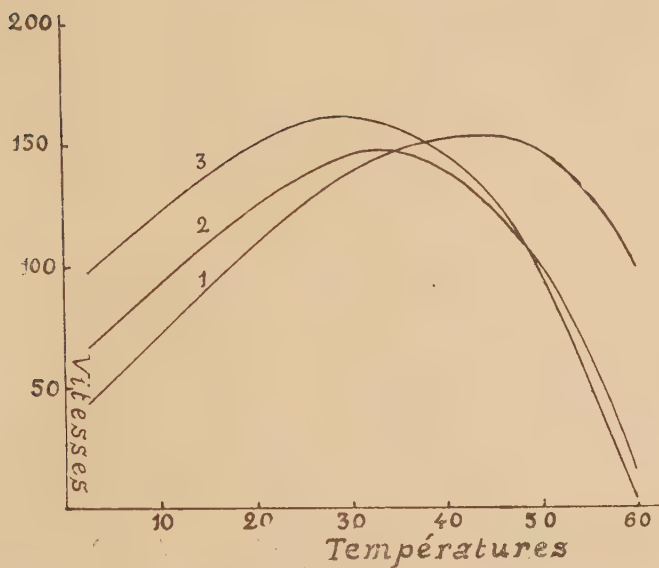


FIG. 18. — Diagramme montrant l'influence de la température sur les solutions contenant des chlorures de sodium et d'ammonium.

Tableau XXVI

Température	Mol. $\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2$. $4 \cdot 10^{-2}$			
	Na Cl. 10^{-2}	20	30	40
	$\text{NH}^4 \text{Cl } 10^{-2}$	30	20	10
3		94	66	47
10		125	90	75
20		147	125	107
30		163	147	140
40		145	145	153
50		80	100	150
60		0.3	16	100

AMMONIAQUE

Avant d'aborder l'étude des vitesses d'absorption de l'acide carbonique par les solutions que l'on rencontre

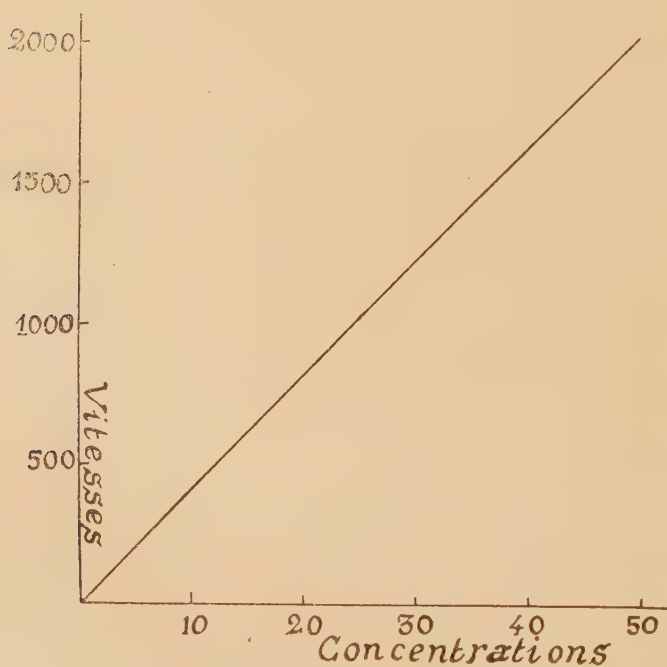


FIG. 19. — Diagramme montrant la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les solutions d'ammoniaque.

dans la pratique de la fabrication de la soude « à l'Ammoniaque » il est nécessaire d'étudier la vitesse de réaction de l'acide carbonique sur l'ammoniaque en solution.

Pour faire ces mesures je me suis servi de l'appareil décrit plus haut (figure 2) étalonné avec la burette de Bunte. Le tableau suivant donne les chiffres que j'ai obtenus, représentés par le diagramme (figure 19).

Tableau XXVII

NH ³	V. 10 ⁴	NH ³	V. 10 ⁴	NH ³	V. 10 ⁴
5	200	25	960	45	1740
10	400	30	1182	50	1900
15	500	35	1360	55	2150
20	885	40	1540		

Influence du chlorure de sodium. — Une solution contenant 28×10^{-2} molécule-gramme d'ammoniaque avec des concentrations variables en chlorure de sodium, a donné les chiffres suivants :

Mol. NaCl 10 ⁻²	5	15	25	35	45
V. 10 ⁴	1075	980	855	760	700

La présence de carbonate neutre d'ammonium dans les solutions d'ammoniaque n'a pas donné de différences mesurables. J'ai fait des essais sur une solution contenant $\frac{20}{100}$ molécule-gramme d'ammoniaque et jusqu'à $\frac{30}{100}$ molécule-gramme de carbonate neutre.

Vitesse d'absorption de l'acide carbonique par la saumure ammoniacale dans le procédé Solvay. — Les principales réactions qui se produisent pendant la carbonatation

de la saumure ammoniacale, peuvent se diviser en quatre phases bien distinctes :

1° L'acide carbonique réagit sur l'ammoniaque libre de la solution pour donner du carbonate neutre d'ammonium suivant l'équation :



2° Lorsque la dissolution d'ammoniaque et de chlorure de sodium devient saturée de carbonate neutre d'ammonium, il y a double décomposition entre le carbonate d'ammonium et le chlorure de sodium qui dans ces conditions est pratiquement insoluble. Il se précipite du carbonate neutre de sodium plus ou moins hydraté, suivant la température à laquelle on opère. Cet équilibre donne lieu à la réaction suivante :



3° Quand tout l'ammoniaque a été transformé en carbonate neutre, l'acide carbonique réagit sur le carbonate pour donner du bicarbonate d'ammonium :



4° La solution bicarbonatée en équilibre avec le chlorure de sodium restant laisse déposer du bicarbonate de sodium d'après l'équation :



Au point de vue des sels qui se précipitent, on peut dès maintenant diviser l'opération en deux phases (1) :

1° Une précipitation de cristaux de carbonate neutre ;

2° Une précipitation de cristaux de bicarbonate.

(1) Ce fait a déjà été signalé par M. W. Mason. *Chem. Zeit*, 1914, 38, 513.

Le point d'inflexion que présente la courbe de la figure 20 sépare le domaine des deux carbonates.

L'étude des équilibres de la préparation du chlorure d'ammonium (1) et du bicarbonate de sodium (2) nous permet de préparer des solutions se rapprochant beaucoup de celles que l'on rencontre dans la pratique. J'ai pris pour base la teneur en chlorure de sodium d'un point du diagramme de M. Toporescu. Ce point est très près de la limite de carbonatation. A la solution de chlorure de sodium, j'ai ajouté les autres sels de façon à être très près du point d'équilibre. En procédant ainsi, j'ai obtenu pour les différentes solutions dont la composition est donnée, les vitesses d'absorption suivantes. Les concentrations sont toutes exprimées en centièmes de molécule-gramme.

Tableau XXVIII

	Température	V. 10^4
	20	80
Na Cl 13, NH^4 Cl 35, CO^3 Na H 0,05 CO^3 NH^4 H 4, CO^3 $(\text{NH}^4)^2$ 5	25	86
	30	75
	35	49
	20	120
Na Cl 15, NH^4 Cl 33, CO^3 NH^4 H 3,5, CO^3 $(\text{NH}^4)^2$ 6.	25	130
	30	125
	35	106

(1) M. Mondain-Monval. C. R., t. 114, p. 1014.

(2) M. E. Toporescu. C. R., t. 174, p. 870.

	Température	V. 10^4
Na Cl 18, NH_4 Cl 30, CO_3 NH_4 H 3.2, CO_3 $(\text{NH}_4)^2$ 7.5	20	157
	25	175
	30	179
	35	173
Na Cl 24, NH_4 Cl 24, CO_3 NH_4 H 2.8, CO_3 $(\text{NH}_4)^2$ 10.5	20	192
	25	206
	30	214
	35	210
Na Cl 28, NH_4 Cl 20, CO_3 NH_4 H 1, CO_3 $(\text{NH}_4)^2$ 15.5	20	230
Na Cl 33 NH_4 Cl 15, CO_3 $(\text{NH}_4)^2$ 18, NH_3 2.5	20	340
Na Cl 38, NH_4 Cl 10, CO_3 $(\text{NH}_4)^2$ 15, NH_3 10.5	20	475
Na Cl 43, NH_4 Cl 5, CO_3 $(\text{NH}_4)^2$ 12, NH_3 18.5	20	600
Na Cl 48, CO_3 $(\text{NH}_4)^2$ 9 NH_3 26.5.	20	700

Le diagramme (figure 20) donne les vitesses d'absorption à la température de 20° . Les concentrations en chlorure de sodium sont portées en abscisses et les vitesses en ordonnées. Comme la concentration des autres sels dépend de la quantité de chlorure de sodium qui se trouve dans la solution, je n'ai pas cru nécessaire de les donner. On n'a d'ailleurs qu'à se reporter au tableau précédent.

On voit que la courbe des vitesses présente un point anguleux. Suivant la courbe 1, il se dépose du carbonate neutre plus ou moins hydraté suivant la température à

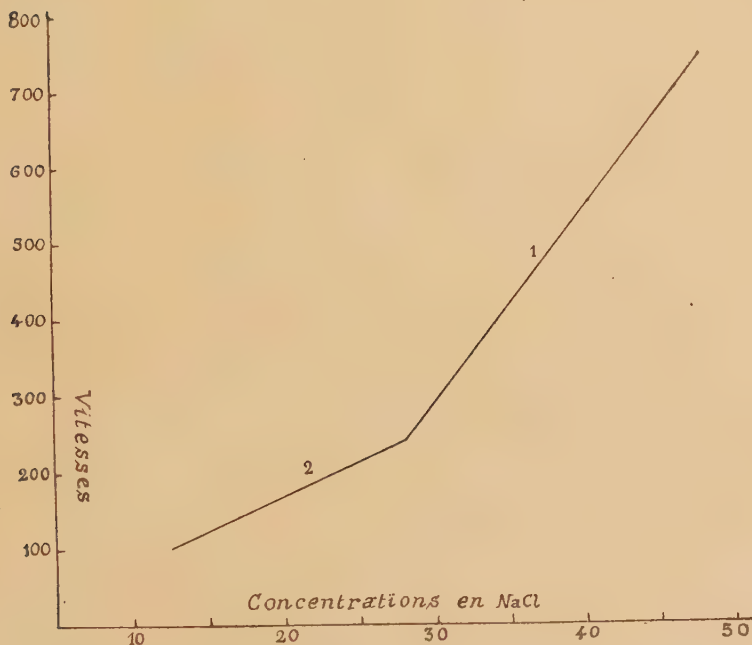


FIG. 20. — Diagramme montrant la vitesse d'absorption de l'acide carbonique dans le procédé de la soude dit « à l'ammonique ».

laquelle on opère. Théoriquement, suivant la courbe 2 nous devrions avoir successivement un dépôt de carbonate $4/3$ et de bicarbonate de sodium (1). L'étude des

(1) The system : $\text{Na}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{Na Cl} - \text{H}_2\text{O}$, considered as two-four component systems. F. A. Freeth, Philosophical Trans. Royal society of London. Series A, vol. 223, p. 35.

vitesses de réaction ne permet pas de tirer des conclusions sur ce sujet. Nous comptons, par des recherches ultérieures sur la formation des cristaux de « soude », élucider ce problème.

La position du point d'inflexion n'est pas fixe. Elle est déterminée par la composition initiale de la saumure aminoniacale et la température à laquelle se fait la carbonatation.

CONCLUSIONS

Les solutions d'ammoniaque et de carbonate neutre d'ammonium absorbent plus rapidement l'acide carbonique que les solutions de carbonate neutre de potassium et de sodium.

Les trois carbonates présentent, avec l'augmentation de la concentration, un maximum de vitesse d'absorption. L'ammoniaque, au contraire, donne une droite.

Influence des sels étrangers. — Dans tous les cas, l'addition de sels étrangers a pour effet de ralentir la vitesse de réaction. Les sels dont l'influence est plus marquée sont ceux qui libèrent des ions carboniques ; dans le cas qui nous occupe, les bicarbonates.

L'addition de chlorure de sodium ou d'ammonium aux solutions diminue aussi la vitesse de réaction, mais dans des proportions beaucoup moins grandes que les bicarbonates. Le chlorure d'ammonium est le sel dont l'influence est la moins marquée.

Influence de la température. — Théoriquement, l'influence de la température devrait donner, dans tous les cas, un maximum de vitesse. Pratiquement, on ne l'a observé que pour le carbonate d'ammonium. Pour les

autres sels il aurait fallu opérer à des températures trop élevées pour les appareils dont nous disposions.

Il est à noter que lorsqu'on approche du maximum, le coefficient d'augmentation de vitesse devient presque nul, puis la vitesse décroît.

Lorsqu'on ajoute aux solutions un sel qui libère des ions carboniques, le maximum de vitesse se déplace sur l'axe des températures, avec le degré de concentration.

Le chlorure de sodium ne modifie pas l'action de la température sur les solutions carbonatées. Le chlorure d'ammonium se comporte comme les bicarbonates d'ammonium.

PARTIE THÉORIQUE

VISCOSITÉ ET DIFFUSION

On sait que les phénomènes de diffusion jouent un grand rôle dans la détermination des vitesses de réaction. Comme la diffusion est intimement liée à la viscosité, nous définirons brièvement ces propriétés et nous montrerons les relations qui les unissent.

Viscosité. — Si on considère deux surfaces planes et horizontales, ayant pour dimensions l'unité de surface et séparées par l'unité de distance, la viscosité sera la force tangentielle requise pour faire mouvoir l'une de ces deux surfaces par rapport à l'autre avec l'unité de vitesse. L'espace entre les deux surfaces est rempli par la substance visqueuse. Le rapport de cette force F à la vitesse de glissement est appelé le coefficient de viscosité et est généralement représenté par le symbole η . On a donc :

$$\eta = \frac{F S}{v}$$

S est la distance qui sépare les deux surfaces et v la vitesse de déplacement de A par rapport à B.

Fluidité. — La fluidité est l'inverse de la viscosité. Si le coefficient de viscosité est représenté par η le coefficient de fluidité sera représenté par Φ

$$\Phi = \frac{1}{\eta}$$

On peut donc le définir : la vitesse donnée à l'une des deux surfaces horizontales par l'unité de force tangentielle appliquée à l'unité de surface. L'espace qui sépare les deux surfaces est toujours rempli par la matière visqueuse.

Il y a plusieurs méthodes pour mesurer la viscosité des corps. La plus employée est généralement celle de Poiseuille qui consiste à faire écouler un volume déterminé de liquide dans un tube capillaire et à noter les temps d'écoulement. La formule qui résume les lois découvertes par Poiseuille est la suivante :

$$V = K \frac{HD^4 t}{\eta l} \quad \text{ou} \quad \eta = K \frac{HD^4 t}{V l}$$

V est le volume de liquide écoulé dans le temps t ;

H est la pression qui détermine l'écoulement ;

D est le diamètre intérieur du tube capillaire ;

η le coefficient de viscosité ;

K une constante dépendant de l'appareil employé ;

l est la longueur du tube.

Pour que la formule soit exacte, il faut que le diamètre du tube capillaire soit très petit relativement à sa surface. La vitesse d'écoulement doit donc être très faible afin de pouvoir négliger la force vive conservée par le liquide à sa sortie, ainsi que les perturbations dues au changement brusque de section à l'entrée et à la sortie du tube.

La température doit être maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience. C'est une condition essentielle.

Pour établir les relations théoriques qui se dégagent de notre travail, nous avons fait quelques mesures de viscosité sur les solutions salines. Nous avons employé pour les faire, le viscosimètre simplifié de MM. Grobert et Demichel que nous avons légèrement modifié. Cet appareil se compose d'un réservoir destiné à recevoir le liquide dont on veut déterminer le coefficient de viscosité, réuni à un tube capillaire. Ce réservoir est fermé par un bouchon qui laisse passer un thermomètre et un tube de verre qui permet d'obtenir l'écoulement sous charge constante. On fixe la pointe du tube, par où se fait la rentrée d'air en regard d'un repère gravé à la partie inférieure du vase. Le tout est entouré d'une enveloppe avec circulation d'eau destinée à maintenir la fixité de la température pendant l'expérience, ce qui est indispensable à l'exactitude des mesures.

A chaque opération avec l'appareil ainsi constitué, il faut enlever le bouchon pour introduire le liquide et ensuite replacer le tube de verre au repère. Pour éviter cette opération oiseuse et longue, qui peut amener des erreurs, nous avons substitué au tube de verre, un tube entonnoir et nous avons de plus ajouté un robinet. On peut ainsi, en ouvrant le robinet, introduire le liquide par l'entonnoir. Le réservoir étant rempli, on ferme le robinet et on met l'appareil en marche. En opérant ainsi on réalise une économie de temps ; et, ce qui est plus important, la charge d'écoulement est toujours constante.

Les tableaux suivants donnent les résultats que nous avons obtenus avec cet appareil aux températures de 13°, 15°, 20° et 25°. Les concentrations sont exprimées en centièmes de molécule-gramme. Les expériences ont été faites à 13°. Pour les autres températures nous avons calculé la valeur de η

Tableau XXIX

Carbonate neutre de sodium

C	η 13	η 15	η 20	η 25
4.7	135.0	129.9	115.4	102.6
8.5	160.0	153.0	136.8	121.6
12.2	189.0	180.8	161.5	143.6

Tableau XXX

Carbonate neutre de potassium

C	η 13	η 15	η 20	η 25
3.6	120.0	117.0	102.6	82.2
7.2	125.0	121.8	106.8	95.0
14.5	140.0	136.5	119.7	106.4
21.7	162.0	157.9	138.5	123.1
28.0	187.0	182.3	159.8	142.1

Tableau XXXI

Bicarbonate de sodium

C	η 13	η 15	η 20	η 25
2.4	123.0	117.7	105.1	93.4
6.0	128.0	122.4	109.4	97.2
8.3	144.0	137.8	123.1	99.4

Tableau XXXII

Bicarbonate de potassium

C	η 13	η 15	η 20	η 25
5	118.0	112.9	100.8	89.6
10	125.0	119.6	106.8	95.0
15	135.0	129.3	117.4	102.6
20	150.0	143.5	128.2	114.0

Tableau XXXIII

Bicarbonate d'ammonium

C	η 13	η 15	η 20	η 25
6.3	123.0	117.7	105.1	93.4
10.1	125.0	119.6	106.8	95.0
12.6	129.0	126.4	110.2	100.1
20.2	138.0	132.0	117.9	104.8

Il y a un certain degré d'incertitude sur les mesures faites avec le bicarbonate d'ammonium, surtout pour les fortes concentrations. Ces solutions perdent du gaz carbonique. Malgré toutes les précautions que nous avons prises pour nous assurer qu'il n'y avait pas de bulles de gaz dans le tube capillaire, nous ne sommes pas certain d'y avoir réussi parfaitement.

Les tableaux qui suivent donnent les coefficients de viscosité pour les trois chlorures de sodium, de potassium et d'ammonium. Ces chiffres ont été pris dans les tables des constantes.

Tableau XXXIV

Chlorure de sodium

C	η 15	η 20	η 25
12.5	139.7	125.7	111.8
25.0	165.5	135.3	129.2
37.5	191.5	172.3	153.2
50.0	232.7	209.4	186.2

Tableau XXXV

Chlorure de potassium

C	η 15	η 20	η 25
18.7	124.5	112.2	99.8
28.1	127.8	115.1	102.3
37.5	133.3	118.7	106.7
41.7	137.0	123.4	109.7

Tableau XXXVI

Chlorure d'ammonium

C	η 15	η 20	η 25
12.68	124.5	112.2	99.8
15.36	125.2	112.7	100.2
38.03	126.7	114.1	101.4
50.71	129.6	116.6	103.7

Eau

η 15	η 20	η 25
112	100	89

Diffusion. — Nernst a développé la théorie des phénomènes de diffusion en se basant sur les théories modernes des solutions. Si nous examinons, par exemple, la diffusion du sucre de canne dans l'eau, nous voyons que, si on verse une couche d'eau pure au-dessus d'une solution de sucre, le sucre se transporte des endroits où la concentration est forte vers ceux où elle est plus faible. Le phénomène continue aussi longtemps que la concentration n'est pas devenue uniforme dans toute la solution. La force qui agit ainsi est appelée la pression osmotique. Le phénomène est semblable à l'égalisation de la densité d'un gaz (expérience de Berthelot) quand une cause quelconque est venue en modifier l'uniformité. Si le phénomène se produit plus rapidement dans les gaz, c'est que la résistance du frottement s'opposant au mouvement des molécules est très faible chez les gaz, alors que dans les solutions elle est relativement très grande.

D'après Fick, « les forces motrices qui proviennent des différences de pression, sont proportionnelles au taux de la chute de concentration ». Les lois de la pression osmotique nous permettent de calculer la valeur absolue des forces motrices et nous pouvons mesurer la vitesse de diffusion. On peut donc calculer en valeur absolue les résistances de frottement K que les corps dissous éprouvent en se déplaçant au sein du solvant par la formule suivante (1) :

$$K = \frac{1.99}{D} \times 10^{-9} (1 + 0.00367 t)$$

D est le coefficient de diffusion mesuré à la température t .

(1) Nernst. *Traité de Chimie générale*, p. 190.

On admet que les molécules sont sphériques et leur frottement se calcule comme celui d'une sphère dont la formule est :

$$D = \frac{R T}{6 \pi N} \cdot \frac{1}{\eta \rho}$$

N est le nombre de molécules par molécule-gramme ;

η le frottement intérieur du dissolvant ;

ρ le rayon de la molécule ;

D le coefficient de diffusion.

Si on désigne par φ le volume spécifique à l'état solide de la substance dissoute, on peut poser :

$$M \varphi = N \frac{4}{3} \pi \rho^3$$

M est le poids moléculaire de la substance dissoute.

En combinant les deux équations on obtient :

$$M = \frac{R^3}{152 \pi^2 N^2} \left(\frac{T}{\eta D} \right)^3 \frac{1}{\varphi}$$

ou encore :

$$D = \frac{R T}{\eta} \sqrt[3]{\frac{152 \pi^2 N^2 \varphi M}{R T}} \quad (1)$$

Nous pouvons donc, connaissant le coefficient de viscosité d'une solution, en déterminer le coefficient de diffusion D . C'est à l'aide de cette formule que nous avons calculé les coefficients de diffusion que nous donnons plus loin.

(1) Nernst. *Traité de Chimie générale*, p. 365.

VITESSES DE RÉACTION EN MILIEU HÉTÉROGÈNE

Avant d'aborder la discussion des résultats expérimentaux que nous avons trouvés, nous allons faire un bref résumé des principaux travaux faits antérieurement et développer particulièrement les parties qui nous intéressent.

Théorie de Wildermann. — Wildermann le premier a émis l'hypothèse que les changements d'état physique d'un corps sont soumis à une loi simple dite loi logarithmique. Si un solide se dissout dans l'eau, il existe une tension de dissolution du solide opposée à la pression osmotique du solide déjà dissous ; la force agissante est proportionnelle à la différence des tensions ; dans l'état d'équilibre, la pression osmotique de saturation égale la tension de dissolution du solide.

Si X_0 est le poids du solide dissous à saturation et X celui dissous au temps t , la vitesse de dissolution, qui dépend de la force agissante et de la surface S sera donnée par la formule

$$\frac{d x}{d t} = K S (X_0 - X) \quad (1)$$

En intégrant on a :

$$\frac{X_0}{X_0 - X} = K S t \quad (1)$$

K est une constante.

(1) Boselli. *Thèse*,

Cette loi est généralement vérifiée par l'expérience. Cependant il est nécessaire que le liquide soit vivement agité pour que la pression osmotique ait une valeur constante dans tout le liquide.

Théorie de Nernst. — La théorie dite de la diffusion émise par Nernst donne à la constante K de la formule (1) une signification précise. L'auteur a été conduit à admettre qu'à la surface de réparation de deux phases, l'équilibre s'établit infiniment vite ; il donne pour raison, qu'entre deux points infiniment ou très voisins situés de part et d'autre de cette surface de séparation, existe une différence de potentiel thermodynamique finie et par suite que les forces agissantes sont infiniment grandes. Il s'en suivra, par exemple, qu'un liquide sera toujours saturé d'un solide à la surface de celui-ci et en outre, que si le liquide contient un constituant dissous capable de réagir avec ce solide insoluble, l'équilibre chimique aura lieu à tout instant à cette surface. Nernst considère le cas d'un système solide fluide et suppose que le fluide est vivement agité ; il se forme une couche mince de fluide adhérente au solide qui ne se renouvelle pas malgré l'agitation. Les concentrations dans le reste du fluide pourront être considérées comme uniformes à cause de l'agitation et on n'aura à tenir compte que des phénomènes de diffusion à travers la couche mince dans deux cas : changement d'état physique ou réaction chimique très rapide.

De ces considérations, Nernst a déduit les formules qui suivent :

1° Dissolution simple.

$$\frac{d x}{d t} = \frac{S D}{\varepsilon} (C_s - C)$$

D est le coefficient de diffusion ;

ε l'épaisseur de la couche de passage ;

S la surface du solide ;

C_s la concentration de saturation du solide ;

C la concentration dans le liquide ;

X le poids du corps dissous au temps t.

2° Dissolution avec combinaison chimique instantanée.

On peut prendre comme exemple l'attaque de la magnésie par l'acide chlorhydrique dilué. La réaction est alors instantanée et la couche de passage se divise en deux zones, l'une alcaline d'épaisseur ε_1 , l'autre acide d'épaisseur ε_2 . Comme les quantités qui diffusent sont équivalentes on a :

$$\frac{C_f D_f}{\varepsilon_2} = \frac{C_s D_a}{\varepsilon_1} = \frac{C_f D_f}{\varepsilon - \varepsilon_1}$$

C_f est la concentration de l'acide dans la solution homogène ;

D_f le coefficient de diffusion de l'acide ;

C_s la concentration de saturation de la magnésie dans l'eau ;

D_a le coefficient de diffusion de la magnésie ;

$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \varepsilon$ l'épaisseur de la couche de passage.

Par ailleurs on a :

$$\frac{d x}{d t} = \frac{D_a C_f S}{\varepsilon_1}$$

X étant le poids de magnésie dissoute au temps t, et

$$C_f = C_1 - \frac{x}{\varepsilon_1}$$

C_1 étant la concentration initiale de l'acide ;

V le volume de la solution, on aura :

$$\frac{d x}{d t} = \frac{S}{\varepsilon} \left(C_1 D_f + C_f D_a - x \frac{D_f}{V} \right)$$

On voit que l'intégrale de cette équation a une forme logarithmique.

Il faut noter que si le solide est insoluble la couche de passage sera nulle.

Plusieurs auteurs ont cherché, dans le cas où une phase liquide et une phase solide sont en présence, à déduire et à vérifier les conséquences de la théorie de Nernst. Les plus intéressantes sont les suivantes :

1° La vitesse de dissolution des bases solides peu solubles ou des métaux par les acides sont proportionnelles au coefficient de diffusion de ces acides.

2° Les vitesses de dissolution par le même acide de diverses bases peu solubles ou de métaux devront être les mêmes.

3° La constante de vitesse d'un acide solide soluble se dissolvant dans l'eau doit être la même que celle relative à l'attaque, par ce même acide dissous, d'une base peu soluble.

Dans beaucoup de cas ces déductions ont été convenablement vérifiées, mais dans certains autres la théorie a été mise en défaut. En effet dans l'acide benzoïque, le carbonate de magnésie et le magnésium métallique se dissolvent également vite ; la dissolution du carbonate de calcium a été trouvée trop faible. Les oxydes de fer et d'aluminium se dissolvent très lentement dans les différents acides. Enfin la constante de solubilité K relative à

l'acide benzoïque et à la magnésie est assez bonne. En effet, pour l'acide benzoïque à 20° K varie de 1.5 à 1.6. L'attaque de l'oxyde de magnésium par l'acide benzoïque dissous donne 1.5 à 1.82 pour les valeurs de K.

En ce qui nous concerne, la théorie de Nernst donne la notion très importante que, dans le cas de combinaisons chimiques très rapides se produisant en milieu hétérogène, la vitesse de réaction est intimement liée aux phénomènes de diffusion. En conséquence l'influence de la température sur la vitesse de réaction sera plus faible dans les milieux hétérogènes que dans les milieux homogènes.

Recherches de M. Boselli. — M. Boselli a étudié les problèmes de vitesse de dissolution d'un gaz dans un liquide et les vitesses de réaction avec combinaisons chimiques très rapides. Les deux cas, d'après l'auteur, peuvent se ramener à un même problème. La théorie de Nernst s'applique et la vitesse de réaction dépend uniquement de la diffusion et de la diffusion avec convection. Nous laissons de côté la discussion mathématique de l'auteur qui est purement théorique, pour ne conserver que les conclusions pratiques que ses résultats expérimentaux ont démontrés.

Les problèmes de vitesse de dissolution se ramènent donc à l'étude de la vitesse avec laquelle les corps sont amenés par diffusion vers certaines surfaces de concentration nulle. Les travaux que l'auteur a faits sur la dissolution de l'oxygène et de l'oxyde de carbone dans l'eau ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Toutes choses égales, la vitesse de dissolution sera

proportionnelle à la différence entre la concentration de saturation du gaz et celle générale dans le liquide.

2° La vitesse de réaction sera égale à la racine carrée de la vitesse d'agitation.

3° La vitesse de réaction sera égale à la racine carré du coefficient de diffusion.

Les deux tableaux suivants que nous extrayons du travail de M. Boselli montrent la concordance des résultats calculés et trouvés par l'expérience.

Tableau XXXVIII

Dissolution de l'oxygène — Influence de l'agitation

N = 392			N = 282		N = 184		N = 130		N = 81		N = 32	
$\pi_T - \pi$	U	W	U	W	U	W	U	W	U	W	U	W
1280	149	155	131	133	112	107	90	89	68	70	12.5	45
960	114	117	96	100	87	80	63	67	61	53	8.8	34
650	70	78	60	67	65	54	43	45	35	36	7	23
330	37	40	34	39.3	30	28	20	23	10	18	35	11.6

$$p = 74.2 \quad t = 20^{\circ}1 \quad \pi_T = 1460 \quad P_T = 75.9$$

Dans ce tableau la vitesse d'absorption U est mesurée par le rapport du poids de O_2 dissous dans un intervalle de temps très court, à cet intervalle de temps. A cause de l'ordre de grandeur de U, l'auteur a pris pour unité la seconde et le $\frac{1}{1000}$ de milligramme. π_T est le poids total de gaz absorbé pendant une expérience, η le poids du gaz dissous dans l'eau à l'instant $T + \frac{\Delta T}{2}$ qui est la moyenne des deux instants $T + \Delta T$; p est la pression du

gaz et Pt la tension de vapeur de l'eau ; t est la température du thermostat ; N est le nombre de secousses divisées par deux, que l'on a données au ballon pendant l'expérience (1) ; w est la vitesse calculée :

Le tableau suivant montre l'influence de la température sur la vitesse de dissolution de l'oxygène dans l'eau ; N est voisin de 280.

Tableau XXXIX

$t = 5.1$ $p = 75.3$ $\pi_T = 2050$			$t = 14.9$ $p = 74.1$ $\pi_T = 1600$			$t = 25$ $p = 74$ $\pi_T = 1320$			$t = 35.1$ $p = 72.2$ $\pi_T = 1060$		
W	U	$\pi_T - \pi$	W	U	$\pi_T - \pi$	W	U	$\pi_T - \pi$	W	U	$\pi_T - \pi$
148	150	1880	136	110	1440	130	120	1160	116	100	910
122	130	1540	106	107	1120	95	99	845	77	79	600
95	91	1200	76	78	800	59	68	530	37	40	290
69	72	870	46	50	480	24	23	210			
42	39	530									

On voit que la concordance entre la vitesse trouvée et la vitesse calculée est bonne. Mais nous ferons remarquer que l'agitation n'est pas un facteur bien défini et que par conséquent les résultats pourront être différents si on change le mode d'agitation.

Les lois précédentes peuvent, d'après l'auteur, être généralisées et appliquées aux vitesses de réaction avec combinaisons chimiques dans un système solide-fluide, lorsque ces combinaisons sont très rapides. Après avoir étudié la vitesse d'absorption de l'oxygène par le pyro-

(1) Boselli. Thèse de doctorat, p. 64.

gallate de potassium, il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° « La combinaison chimique est pratiquement instantanée ; la vitesse d'oxydation dépend uniquement de phénomènes de diffusion et de convection » ;

2° Les vitesses croissent, toutes choses égales, moins rapidement que les pressions de O_2 au-dessus du liquide ; plus la concentration en pyrogallate est grande, plus la vitesse tend à devenir indépendante de la pression du gaz ;

3° L'influence de la température est très faible, surtout vers la fin de la réaction. Il y a tout lieu de supposer que d'une part, une élévation de température augmente les coefficient de diffusion et diminue la viscosité du liquide, ce qui accélère la vitesse de réaction et que, d'autre part, cette élévation de température diminue la solubilité de l'oxygène, ce qui ralentit la réaction. Ces deux actions opposées ont pour conséquence un très faible coefficient de température ;

4° La vitesse de réaction croît comme la puissance $1/2$ de la vitesse d'agitation, du moins quand cette agitation n'est pas trop faible.

Comme dans les vitesses de dissolution, la concordance entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux est assez bonne. On peut donc dire que dans ces cas les lois sont vérifiées.

De tous les résultats expérimentaux de M. Boselli sur ce sujet nous ne retiendrons que le tableau qui suit : car il servira plus loin à développer nos théories.

Tableau XL

Absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potassium
Influence de la température

$\pi_T - \pi$	N voisin de 280				$\pi_A = 18500$			
	$\pi_T = 20500$		$\pi_T = 20100$		$\pi_T = 19800$		$\pi_T = 19600$	
	p = 72.3 t = 5° U : W		p = 72 t = 15.1 U : W		p = 72.2 t = 25 U : W		p = 72 t = 35.2 U : W	
5×10^2	31	33	36	38	45	43	44	47
10	62	58	64	65	66	71	67	75
20	85	93	91	100	99	110	113	114
40	124	137	153	145	147	156	163	160
60	171	166	163	178	183	189	191	195
80	200	192	192	205	198	220	233	226
100	232	214	246	230	250	248	260	258
130	244	245	272	265	278	286	290	300
160	280	274	310	299	305	324	321	344
180	306	292	315	320	335	350	356	371

On remarque en effet que l'influence de la température est très faible entre 25 et 35°.

On remarque même un léger fléchissement de la courbe des vitesses données par l'expérience lorsque $\pi_T - \pi$ est égale à 5 et 10×10^2 . Notons aussi que la vitesse calculée n'a pas donné cet écart. La formule aurait dû je crois l'indiquer, car nous avons affaire à un phénomène général sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

VITESSE DE RÉACTION ET DIFFUSION

Comme nous l'avons vu, le problème des vitesses de réaction lorsque la combinaison chimique est très rapide, se ramène à l'étude de la vitesse avec laquelle les molécules sont amenées à diffuser à travers les couches de liquide qui séparent les deux corps réagissant. De cette hypothèse on a tiré une loi que l'expérience semble assez bien vérifier et que l'on énonce comme suit : « la vitesse de réaction est proportionnelle à la racine carrée du coefficient de diffusion ».

Nous avons mesuré expérimentalement la vitesse de réaction. Avec les coefficients de viscosité on peut calculer par la formule de Nernst le coefficient de diffusion. Connaissant ces deux termes, on peut calculer la constante K .

Les cas que nous avons étudiés se présentent sous deux aspects différents : En premier lieu nous avons étudié la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate de sodium, de potassium et d'ammonium. En deuxième lieu, nous avons, à une solution type de l'un de ces carbonates, ajouté des sels étrangers, ne participant pas à la réaction et ne donnant pas de combinaisons chimiques ni avec le carbonate, ni avec les produits de réaction. On peut donc poser comme hypothèse, que la vitesse de réaction diminuera proportionnellement à la

racine carrée du coefficient de diffusion. Nous avons donc calculé la constante K pour les différentes expériences que nous avons faites. Les 4 tableaux suivants donnent les résultats que nous avons obtenus pour les chlorures de sodium et d'ammonium, les bicarbonates de sodium et d'ammonium. Ses sels ont été ajoutés à une solution type de carbonate neutre d'ammonium, comme je l'ai expliqué précédemment.

C est le coefficient en centièmes de molécule-gramme ;

η_x est le coefficient de viscosité ;

D_x le coefficient de diffusion ;

V la vitesse donnée par l'expérience ;

K la constante calculée.

Tableau XLI

Chlorure de sodium

C	η_{20}	V	D_{20}	K
12.5	125.7	206 „	151.9	1.69
25.0	135.3	172 „	115.0	1.60
37.5	172.3	142 „	90.0	1.51
50.0	209.4	77 „	74.0	0.89

Tableau XLII

Chlorure d'ammonium

C	η_{20}	V	D_{20}	K
12.68	112.2	235 „	123.6	2.1
25.36	115.1	215 „	120.5	1.9
38.03	118.7	201 „	116.8	1.8
50.71	123.4	179 „	112.4	1.7

Tableau XLIII

Bicarbonate de sodium

C	η_{20}	V	D ₂₀	K
2.4	105.1	210.0	28.6	40
6.0	109.4	93.8	26.9	18
8.3	123.1	80.0	24.6	19

Tableau XLIV

Bicarbonate d'ammonium

C	η_{20}	V	D ₂₀	K
6.3	105.1	162 ,	145.7	13.5
10.1	106.8	63 ,	143.5	5.2

Les deux tableaux qui suivent donnent les résultats obtenus en ajoutant du chlorure de sodium et du bicarbonate de sodium à une solution contenant $\frac{5.4}{100}$ molécule-gramme de carbonate neutre de sodium.

Tableau XLV

Chlorure de sodium

C	η_{15}	V	D ₁₅	K
12.5	139.7	16 ,	89.07	1.8

Bicarbonate de sodium

C	η_{15}	V	D ₁₅	K
2.4	117.7	16.0	31.7	2.9
6 ,	122.4	11.1	30.4	2.0
8.3	137.8	10.5	27.7	2.0

Les deux tableaux qui suivent sont relatifs à une solution de carbonate neutre de potassium, contenant $\frac{5.6}{100}$ molécule-gramme, à laquelle on a ajouté des concentrations variables de chlorure de potassium et de bicarbonate de potassium.

Tableau XLVI

Chlorure de potassium

C	η_{15}	V	D ₁₅	K
18.7	124.5	36.9	41.21	5.7

Tableau XLVII

Bicarbonate de potassium

C	η_{15}	V	D ₁₅	K
5 ,	112.9	19.5	28.35	3.7
10 ,	119.6	14.0	26.76	3.0

Si on se reporte aux courbes des diagrammes qui donnent les vitesses d'absorption par les solutions de carbonate neutre de sodium et de potassium, on voit que la vitesse de réaction augmente d'abord rapidement avec la concentration, passe par un maximum, puis diminue suivant une droite. Un examen même sommaire, nous permet de constater que la loi qui nous occupe ne peut pas s'appliquer puisque la courbe des coefficients de diffusion est presque une droite et que sa valeur diminue progressivement avec la concentration. Mais, lorsque la vitesse maximum est atteinte, on peut appliquer la for-

mule de diffusion pour voir s'il y a une relation entre la variation de la vitesse et la racine carrée du coefficient de diffusion.

Tableau XLVIII

Carbonate neutre de sodium

C	η_{15}	V	D_{15}	K
4.7	129.9	18.5	106.5	1.8
8.5	153.0	17.8	90.45	1.8
12.2	180.0	13.2	76.55	1.5

Tableau XLIX

Carbonate neutre de potassium

C	η_{15}	V	D_{15}	K
3.6	117.0	42.8	138.6	3.6
7.2	121.8	41.0	133.2	3.56
14.5	136.5	36.2	120.1	3.4
21.7	157.9	31.2	104.0	3.09
28.0	182.3	22.3	88.9	2.4

Conclusions. — L'examen des chiffres que nous venons de donner nous suggère les conclusions suivantes :

1° Les cas où la loi de la diffusion semble le mieux s'appliquer sont ceux relatifs à l'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre de sodium et de potassium à la condition, bien entendu, d'appliquer la loi à partir du point où la vitesse est maximum. Il

s'en suit donc, qu'à partir d'une certaine concentration, on peut assimiler l'addition de carbonate neutre à celle d'un sel étranger. Nous reviendrons dans un chapitre spécial, sur ce sujet et nous motiverons notre façon de voir.

2° L'addition de sels étrangers aux solutions absorbantes, à l'exception cependant des bicarbonates, donne quand on applique la loi de la diffusion, pour les valeurs de K une concordance qui, tout en n'étant pas très bonne, est suffisante pour affirmer que le facteur principale qui influe sur la vitesse de réaction, est la vitesse de diffusion. On remarquera cependant que les variations de K présentent une certaine continuité et ces variations sont proportionnelles à la concentration.

3° L'addition de bicarbonate, aux solutions absorbantes, donne des courbes de vitesse tout à fait anormales. La vitesse de réaction diminue beaucoup plus rapidement que le coefficient de diffusion. Le fait est surtout marqué quand les additions de bicarbonate sont faites à des solutions qui absorbent très rapidement le gaz carbonique. Il faut donc attribuer, à un autre facteur que la diffusion, cette action retardatrice. Le rapport est meilleur lorsque les vitesses d'absorption sont petites, comme le montre le tableau relatif au carbonate neutre de sodium. La valeur de K est cependant encore beaucoup trop grande.

Discussion des résultats. — La loi dite de la diffusion, nous l'avons dit au début, suppose que la réaction est infiniment rapide. Dans cette hypothèse seulement la vitesse de réaction dépend de la vitesse de diffusion. Or, beaucoup

d'auteurs prétendent que l'anhydride carbonique en se dissolvant dans l'eau, ne s'hydrate pas instantanément. En se basant sur les théories modernes des solutions, on doit admettre que l'anhydride carbonique réagit sur l'eau pour donner $\text{CO}^3 \text{H}^2$. Instantanément il y a dissociation électrolytique de $\text{CO}^3 \text{H}^2$ en $\text{CO}^3 \text{H}$ et H . Alors seulement la combinaison avec le carbonate neutre peut avoir lieu. Nous examinerons donc brièvement les travaux faits à ce sujet avant de donner nos conclusions.

M. Mc Bain en 1912 (1) a, le premier, attiré l'attention sur le fait que la neutralisation de l'anhydride carbonique n'était pas instantanée.

Lotte Bush en 1916 (2) a cherché à mettre en évidence ce fait par des mesures de conductibilité électrique. Les essais faits immédiatement après la mise en solution et quelque temps après, n'ont pas donné de différences. Il s'en suit donc que la réaction doit être instantanée.

MM. Thiel et Strohecker (3) ont étudié le sujet par une méthode calométrique de mesure des ions H , en employant une solution type de carbonate et de bicarbonate colorée avec un indicateur. Ils mélangent avec une solution de carbonate neutre une solution d'anhydride carbonique de façon à avoir en solution une quantité de bicarbonate égale à celle de la solution type. Ils mesurent le temps que prend la solution ainsi préparée pour avoir la couleur de la solution type.

En procédant ainsi ils ont trouvé un retard pour les

(1) *V. of chem. Soc.*, Londres, 101, 1912, p. 814.

(2) *Z. für Electrochemie*, 22, 1916, p. 206.

(3) *Ber Deutsch chim. gas.*, 47, 1916, 1061, 2 f.

solutions faiblement alcalines, retard qui devient de plus en plus petit à mesure que la concentration en carbonate neutre augmente. Les résultats ainsi obtenus nous semblent fort douteux et ne prouvent pas nécessairement que le retard correspond au temps d'hydratation de l'acide carbonique. D'autre part on peut fort bien admettre que l'anhydride carbonique puisse se combiner directement comme cela se produit avec la chaux.

Si nous admettons la théorie proposée par MM. Thiel et Strohecker, nous devrions pouvoir démontrer expérimentalement les deux conséquences suivantes :

1° Si la vitesse d'hydratation ou de combinaison de l'acide carbonique présente un retard mesurable et par le fait même assez grand, la vitesse d'absorption de l'anhydride carbonique par les solutions alcalines, ne dépend plus de la base en solution, mais uniquement de la vitesse de formation de l'acide carbonique. La vitesse d'absorption devrait donc être la même pour toutes les bases. Nos expériences démontrent exactement le contraire, puisque le carbonate neutre de potassium absorbe plus rapidement le gaz carbonique que le carbonate neutre de sodium.

2° Si le retard est plus marqué avec les solutions faiblement alcalines, la vitesse de réaction serait petite et égale pour toutes les bases. Elle augmenterait progressivement suivant un même coefficient angulaire. Encore une fois nos résultats expérimentaux ne concordent pas avec ces déductions et par le fait même mettent en défaut la conclusion des auteurs.

Pour notre part nous croyons que la combinaison est, sinon infiniment rapide, du moins très rapide. Elle est sûrement plus grande que la vitesse de diffusion. Si on admet l'hypothèse d'une vitesse d'hydratation ou de combinaison très rapide, mais finie, on peut expliquer d'une façon assez rationnelle les variations de la constante K avec la concentration en sels étrangers et en carbonates neutres. Nous avons assimilé momentanément ces derniers à des sels étrangers.

On démontre expérimentalement que l'acide carbonique est peu soluble dans les solutions salines quand il ne réagit pas avec le corps en solution. Il est presque totalement insoluble dans les solutions concentrées de chlorure de sodium, et il l'est encore moins dans les solutions de bicarbonate alcalin, puisque ces solutions ont tendance à perdre spontanément du gaz carbonique.

Les lois de la vitesse de dissolution d'un gaz dans un liquide, dont nous avons déjà parlé, nous enseignent que la vitesse de dissolution est proportionnelle à la différence entre la concentration de saturation et la concentration générale dans le liquide au temps t . Il s'en suit que la vitesse de dissolution du gaz carbonique sera beaucoup plus lente dans une solution de chlorure de sodium, puisque la valeur de la concentration au temps t , très petite dans les deux cas, reste la même si t est très petit ; alors que la concentration de saturation a considérablement varié, si la vitesse de dissolution est finie. La variation sera moins grande en valeur absolue. On peut ainsi expliquer les variations de la constante K . Il arrive un moment où la vitesse de solubilité devient plus petite que

la vitesse de réaction et que la vitesse de diffusion. Il s'en suit que la courbe de vitesse de réaction ne suivra plus la courbe de diffusion, mais celle de dissolution de l'acide carbonique. On comprend alors facilement pourquoi la loi de la diffusion s'applique mieux lorsque la vitesse de réaction est petite. On constate d'ailleurs une variation brusque de la constante K.

Cette théorie explique en même temps l'action retardatrice anormale des bicarbonates. Ces sels sont fortement hydrolysés. Ils sont formés d'une base forte et d'un acide faible et on a dans la solution :



Il y a donc en présence des ions $\overline{\text{CO}^3}$, des ions Na^+ , H^+ et $\overline{\text{OH}}$. L'acide carbonique ainsi libéré a tendance à laisser la solution. En fait un courant d'air à travers le liquide en entraîne une partie.

Les travaux faits par M. Bonnier sur la dissociation du bicarbonate d'ammonium montrent que la tension de dissociation augmente avec la concentration. L'auteur met dans l'appareil 1 gramme de bicarbonate d'ammonium et ajoute progressivement de l'eau en maintenant le volume libre (13 centimètres cubes) au-dessus de la solution, constant ; et il mesure les tensions de vapeur. En procédant ainsi l'auteur a obtenu les résultats suivants, à la température de 20° (1) :

(1) Ces chiffres qui n'ont pas encore été publiés sont dus à l'amabilité de l'auteur.

Tableau L

Pour cent d'eau dans le poids total	Tensions	Pour cent d'eau dans le poids total	Tensions
9.1	15.1	60.	55.7
16.7	21.0	66.7	63.15
23.0	26.0	71.4	68.15
28.6	28.8	73.7	71.8
33.3	31.9	75.0	73.8
37.5	34.0	76.7	77.1
44.4	39.65	78.3	80.05
50.0	44.2	80.0	82.5
54.5	49.0	81.8	83.35

On voit que la tension de dissociation augmente proportionnellement avec la concentration de bicarbonate. On est donc en droit de conclure que la solubilité de l'acide carbonique diminue dans les mêmes proportions. Lorsque la tension sera d'un atmosphère, la quantité d'acide carbonique qui pourra se dissoudre dans la solution sera nulle et la vitesse de réaction sera aussi nulle. C'est le résultat auquel on arrive quand on élève la température.

Les tensions de dissociation du bicarbonate de sodium sont moins grandes que les précédentes, mais on sait que le coefficient de diffusion des sels de sodium est aussi beaucoup moins grand. C'est ce qui explique le fait que les deux courbes sont si rapprochées.

VITESSE DE RÉACTION ET CONCENTRATION

Nous avons déjà noté que la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre n'était pas proportionnelle à la concentration. Le diagramme fig. 21 montre les variations de la vitesse d'absorption pour les trois carbonates de sodium, de potassium et d'ammonium. La courbe 1 se rapporte au sodium, la courbe 2 au potassium et la courbe 3 à l'ammonium. Toutes ces courbes peuvent se décomposer en deux parties. Dans la première, la vitesse de réaction augmente proportionnellement à la concentration, puis la courbe s'incurve et la vitesse diminue avec la concentration. Nous avons aussi constaté que la loi de la diffusion s'applique particulièrement bien à la dernière partie de la courbe. Les valeurs de K , pour le carbonate neutre de sodium donnent de 1.8 à 1.8 et 1.5. Pour le carbonate neutre de potassium, nous avons pour les valeurs de K , 3.6, 3.56, 3.4, 3.09 et 2.4.

Nous sommes donc conduits à considérer, à partir d'une certaine concentration, l'addition de carbonate neutre à celle d'un sel étranger à la réaction. Si le sel ajouté participait à la réaction, la vitesse de réaction augmenterait avec la concentration comme dans la première partie de la courbe.

Ces résultats qui semblent surprenants à première vue,

peuvent cependant s'interpréter facilement à la lumière

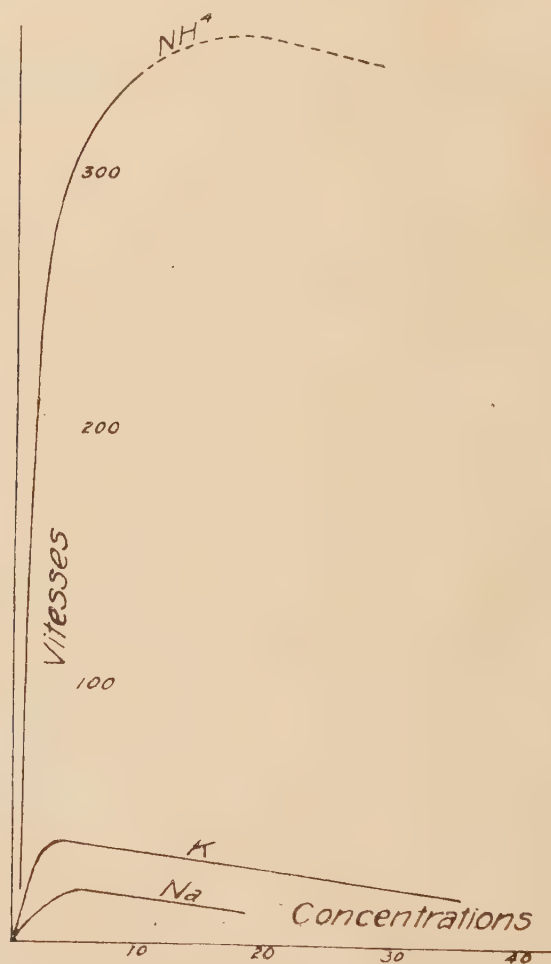


FIG. 21. — Diagramme montrant la vitesse d'absorption des carbonates neutres de sodium, de potassium et d'ammonium.

des théories de la dissociation électrolytique. Svante Arrhénius, a émis l'hypothèse que les solutions qui con-

duisent le courant sont celles qui contiennent des ions : « Les ions seuls sont les véhicules de l'électricité ». Quand le courant traverse un électrolyte, il transporte des anions à l'anode, et les cations à la cathode. « Dans l'électrolyte le passage du courant est donc lié à un transport de matière ». La conductibilité, $c = \frac{I}{R}$ donnée par la loi d'Ohm est proportionnelle au nombre des ions et à la charge de ceux-ci.

« Le degré de dissociation d'une solution est égal au rapport de la conductibilité moléculaire de cette solution, à la conductibilité moléculaire qu'aurait cette solution si on la diluait suffisamment pour dissocier toutes les molécules ».

Il s'en suit donc que la mesure de la conductibilité d'une solution nous donnera la valeur de la dissociation électrolytique dans cette solution.

Cette théorie a eu une grande influence sur l'étude des réactions chimiques ; car dans les solutions aqueuses, les réactions chimiques sont des réactions d'ions. En effet si on considère les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et de chlorure de manganèse d'une part, et de l'autre des solutions d'acide chlorique et de chlorates, dans les premières le chlore se trouve à l'état d'ions Cl et le nitrate d'argent nous donne une réaction caractéristique. Dans les secondes le chlore est engagé dans le complexe $\overline{\text{Cl O}^3}$ et le nitrate d'argent ne donne plus le précipité de chlorure d'argent. La propriété d'intervenir dans les réactions chimiques appartient donc uniquement aux ions libres.

Il est donc important de connaître les variations du degré de dissociation électrolytique des électrolytes dont nous avons étudié les vitesses de réaction. On trouve dans les tables des constantes pour chacun de ces corps les valeurs que nous reproduisons dans le tableau qui suit. L'unité de résistance est l'ohm international.

N est le nombre de grammes de sel dissous dans 100 gr. de solution ; $\frac{\text{Equiv.}}{\text{lit.}}$, le nombre d'équivalents-grammes par litre ;

R, la résistance en ohms d'une colonne d'un décimètre de long et d'un centimètre carré de section ;

ΔR , la variation qui représente la diminution de la résistance (en centièmes) pour un accroissement de 1° c.

Tableau LI

Electrolytes	N	$\frac{\text{Equiv.}}{\text{litre}}$	R	ΔR	$\frac{1}{R}$
CO ³ K ² 15°	5	0.758	1.79	2.22	0.399
	10	1.585	0.967	2.43	1.034
	20	3.458	0.569	2.11	1.762
	30	5.66	0.452	2.20	2.21
	40	8.22	0.463	2.47	2.16
	50	11.40	0.864	3.20	1.154
CO ³ Na 18°	5	0.993	2.23	2.53	0.447
	10	2.087	1.43	2.72	0.799
	15	3.285	1.20	2.95	0.833

C'est d'ailleurs un phénomène général comme le

montre le diagramme fig. 22 que nous empruntons à Hollard (1). La conductibilité électrique passe par un maximum et décroît même quand on augmente la concentration. L'allure des courbes est exactement la même que celles que nous avons obtenue dans l'étude des

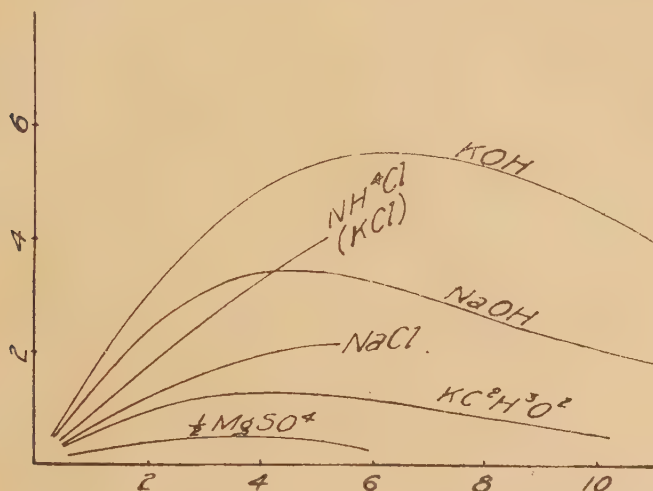


FIG. 22. — Diagramme montrant la conductibilité électrique de quelques électrolytes. Les concentrations sont portées sur l'axe des abscisses et la conductibilité sur l'axe des ordonnées.

vitesses de réaction. Le maximum de conductibilité, et par suite le maximum de dissociation électrolytique, se place à la même concentration, c'est-à-dire au environs de $\frac{4}{100}$ molécule-gramme. La courbe du carbonate neutre de sodium n'est pas complètement déterminée. On voit cependant qu'elle se termine près du maximum, et si l'on tient compte du coefficient de diffusion qui est plus

(1) Hollard. *La théorie des ions et l'Electrolyse*, p. 100.

grand pour le potassium que le sodium, on comprend que le maximum de vitesse ne corresponde pas exactement au maximum de conductibilité et que ce dernier soit reporté à une concentration moins grande en carbonate neutre.

On remarquera de plus que le coefficient de variation de conductibilité augmente, et avec la température et avec la concentration, pour le carbonate neutre de sodium et passe de 2.22 à 3.20. La dissociation électrolytique augmente donc plus rapidement avec la température pour les solutions concentrées. C'est aussi ce que nous avons remarqué pour les vitesses de réactions. Pour des concentrations différentes en carbonate neutre de sodium, vers 80° les deux courbes se confondent ou tendent à se rapprocher.

En effet la vitesse d'absorption de l'acide carbonique par les solutions de carbonate neutre de sodium contenant $\frac{5,6}{100}$ et $\frac{18,6}{100}$ molécule-gramme donne les chiffres suivants :

Tableau LII

Température	15	20	30	40°
CO ³ Na ² 5.6 × 10 ⁻²	18.7	24.1	44.1	68.9
» 18.6 × 10 ⁻²	9.8	16.3	24.7	42.8
Température	50	60	70	80
CO ³ Na ² 5.6 × 10 ⁻²	60.0	85.0	136.0	250.0
» 18.6 × 10 ⁻²	100.0	136.0	214.2	250.0

Les mesures faites à 70° et 80° sont assez incertaines. L'emploi du chronomètre dans les conditions où nous nous trouvions pour faire ces expériences, peut donner des erreurs variant entre 15 et 20 pour 100. L'allure de la courbe n'est pas moins nette, et nous pouvons raisonnablement conclure que l'augmentation de la dissociation électrolytique d'une part et de l'autre l'augmentation du coefficient de diffusion agissent dans le même sens et concourent à une augmentation très rapide de la vitesse de réaction.

En milieu homogène aqueux la dissociation électrolytique a lieu instantanément. Lorsqu'une molécule du mélange a réagi, elle est immédiatement remplacée par une autre qui se dissocie. On n'observera donc jamais le maximum avec la concentration.

VITESSE DE RÉACTION ET TEMPÉRATURE

L'étude de l'influence de la température sur les systèmes hétérogènes nous a conduit à la notion très importante de l'existence d'un maximum de vitesse de réaction avec la température. Si nous examinons les diagrammes relatifs au carbonate neutre d'ammonium, soit seul, soit en présence de bicarbonate ou de sels étrangers, nous constatons que la vitesse d'absorption augmente graduellement avec l'élévation de la température, puis devient stationnaire ou varie très peu. On voit alors que la courbe prend une direction descendante pour donner dans certains cas une vitesse nulle.

Dans le cas du carbonate neutre de sodium, le maximum n'a pas été observé, mais la direction de la courbe nous permet d'affirmer que ce maximum n'est pas très loin et qu'une élévation de 20° à 30° nous permettrait de l'atteindre.

M. Boselli a rencontré le même fait lorsqu'il a étudié l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potassium. Les chiffres qu'il donne à ce sujet sont suffisamment explicites. Mais il n'a pas poussé assez loin ses expériences et ce fait est passé inaperçu.

Pour nous, ce phénomène semble général lorsque le composé qui se forme est un corps dissociable. Il se rattache à un phénomène plus général encore : celui des

équilibres chimiques. En effet, le passage de l'équilibre chimique à celui de vitesse de réaction ne fait intervenir aucun facteur nouveau d'ordre chimique ou physique. Le temps seul vient modifier les calculs. La thermodynamique ne fait pas intervenir cette notion. On sait que certains équilibres, d'établissent excessivement rapidement, d'autres prennent des jours et des années. Il s'en suit donc qu'à côté de la force « impulsive » (1) il y a des forces qui tendent à retarder la réaction. Les premières sont bien connues, mais les secondes sont très mal définies ou ignorées. On a étudié les phénomènes de diffusion, l'orientation des molécules, les actions capillaires. Ces facteurs sont intéressants dans certains cas particuliers, mais ne peuvent être applicables à tous les cas. Ils sont tous d'ordre physique. A notre connaissance aucun facteur d'ordre chimique n'a encore été signalé.

L'étude des équilibres chimiques et en particulier de la dissociation peut cependant nous éclairer à ce sujet. Si on chauffe du carbonate de calcium, il se dissocie en donnant de l'acide carbonique et de l'oxyde de calcium. A une température déterminée, il y a une tension fixe de dissociation. Si on abaisse la température, l'acide carbonique est absorbé et il s'établit un nouvel équilibre. Le cas est général et s'applique également aux bicarbonates alcalins comme à une infinité d'autres corps.

Les solutions de carbonates neutres dont nous nous sommes servi pour absorber l'acide carbonique donnent comme produit de réaction des bicarbonates. Toutes ces

(1) Chimie physique Vant Hoff.

solutions de bicarbonates ont, à une température déterminée, une tension de dissociation qui a été étudiée par différents auteurs. Une solution de bicarbonate d'ammonium chauffée perd abondamment son gaz carbonique et la solution devient alcaline. Les autres bicarbonates se décomposent beaucoup plus lentement aux basses températures, mais le fait n'en est pas moins démontré.

Si on néglige les facteurs physiques, diffusion, solubilité, etc., on peut considérer la vitesse de réaction comme étant la résultante de deux facteurs.

1° Vitesse de combinaison de l'acide carbonique avec la base ;

2° Dissociation du bicarbonate formé en acide carbonique et en carbonate neutre.

On représente généralement l'action de la température sur la vitesse par la formule

$$V = K, a^T$$

K est une constante ;

T la température absolue ;

a = le coefficient de vitesse d'absorption.

La vitesse de dissociation qui n'a pas été mesurée doit aussi donner, d'après les faits identiques connus, une courbe du même genre. On peut donc écrire

$$V = K, a^T - K, d^T$$

K , une nouvelle constante ;

d , le coefficient de vitesse de décomposition.

La vitesse de réaction est donc égale à la différence entre la vitesse de formation du bicarbonate et la vitesse de décomposition du même bicarbonate.

Si on examine la courbe ci-dessous, fig. 23, qui repré-

sente la vitesse d'absorption d'un gaz par la solution d'un corps dissociable, on voit que dans la première partie de la courbe A, la vitesse augmente rapidement. La force qui détermine « a » est très grande et celle qui détermine « d » est petite ou nulle. Avec l'élévation de la température, « d » grandit progressivement ; il en résulte que

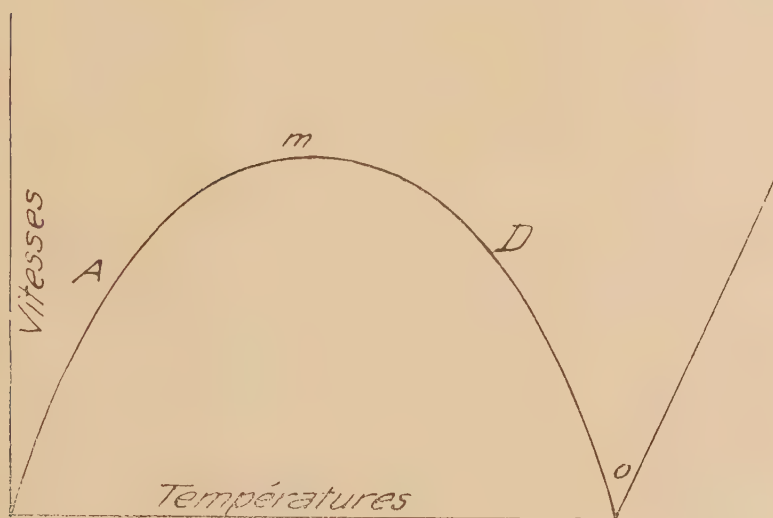


FIG. 23.

pour une même différence de température le coefficient d'augmentation de vitesse sera plus petit. Au point maximum m les deux valeurs, $K \cdot a^T$ et $K_1 \cdot d^T$ sont égales, la vitesse n'augmente plus et la courbe prend l'allure descendante D. Au point O la formule devient

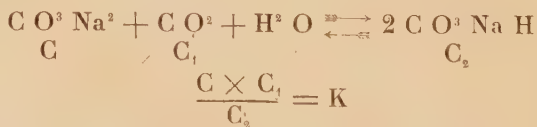
$$V = K \cdot a^T - K_1 \cdot d^T = C$$

Il n'y a ni décomposition ni absorption. A partir de

ce point, K , d^T devient plus grand et la vitesse de décomposition va en augmentant avec la température. La pression jouera le même rôle que dans les équilibres statistiques et pourra modifier la position des points O et m .

Les diagrammes qui montrent l'influence de la température sur les solutions contenant du bicarbonate d'ammonium et de sodium démontrent bien notre théorie. Le bicarbonate de sodium qui se dissocie à une température plus élevée que le bicarbonate d'ammonium a une influence beaucoup moins marquée que le sel correspondant d'ammonium.

L'examen des résultats relatifs à l'influence de la température sur les solutions contenant du bicarbonate d'ammonium vient encore appuyer cette manière de voir. Les travaux de M. Bonnier dont nous avons donné un extrait dans le chapitre précédent, montrent que la tension de dissociation du bicarbonate d'ammonium augmente avec la concentration. La vitesse de décomposition augmentera donc avec la température et la valeur de K , d^T augmentera dans les mêmes proportions. En conséquence, la vitesse maximum sera décalée sur l'axe des températures et le point m sera abaissé. En somme c'est une application de la loi d'action de masse.



Le coefficient de vitesse de dissociation sera donc :

$$d = K_2 C$$

Si dans l'expression

$$V = K. a^T - K_1. d^T$$

on remplace d par sa valeur on a

$$V = K_1 a^T - K_2 C^T$$

ou

$$V = K_3 a^T - K_4 C^T$$

K^3 , est une nouvelle constante.

L'expression de la vitesse de réaction peut donc se calculer par une formule simple dont tous les termes sont mesurables. Nous connaissons la valeur du premier terme, mais aucune mesure n'a encore été faite sur les valeurs du second terme. L'action de la température sur les solutions contenant du chlorure d'ammonium est en apparence plus difficile à expliquer. La dissociation du chlorure d'ammonium ne peut pas intervenir. Il n'était pas dans notre sujet de rechercher les causes de ce phénomène. Nous avons cependant fait quelques expériences qui sont de nature à jeter un peu de lumière sur ce fait.

Dans une solution contenant 5 pour 100 de bicarbonate d'ammonium, j'ai fait passer un courant d'air, privé de gaz carbonique par passage sur la soude caustique, à la vitesse de 250 centimètres cubes à la minute. Le courant gazeux entraîne l'acide carbonique. Après l'avoir desséché et absorbé par une solution de soude, on pèse le poids de CO_2 absorbé. L'acide carbonique ainsi entraîné à la température de 20° a été de 0 gr. 09. J'ai répété l'expérience avec une solution contenant toujours 5 % de bicarbonate d'ammonium et en plus 5 % de chlorure d'ammonium. Dans les mêmes conditions le poids d'acide carbonique entraîné a été de 0 gr. 1291 soit une différence 0 gr. 0391 égale à 33 pour 100. Cette expérience indique que le chlorure d'ammonium exerce une

action décomposante sur le bicarbonate d'ammonium. On comprend alors pourquoi le chlorure d'ammonium qui à basse température a peu d'influence sur la vitesse d'absorption peut modifier l'allure des courbes à une température plus élevée. Il joue, par un mécanisme différent le rôle des solutions de bicarbonate d'ammonium et ce que nous venons de dire au sujet de ce sel s'applique entièrement au chlorure d'ammonium. En effet, l'augmentation du degré de concentration en chlorure d'ammonium abaisse le maximum de vitesse et le déplace vers les plus faibles concentrations. Ce phénomène a une grande importance dans l'industrie de la fabrication de la soude pour la détermination de la température à laquelle doit se faire l'absorption de l'acide carbonique. Il nous donne des indications sur la composition initiale que l'on doit donner à la saumure ammoniacale pour avoir le maximum d'absorption à une température déterminée.

La quantité de chlorure d'ammonium, dans la solution, est déterminée par le nombre de molécules de chlorure de sodium transformé en bicarbonate, mais la quantité de bicarbonate d'ammonium dépend des conditions d'équilibre : concentration en ammoniacque et en chlorure de sodium. On peut donc par l'étude des équilibres s'arranger de façon à avoir le moins possible de bicarbonate dans la solution. On peut en appliquant judicieusement ces principes arriver à améliorer le rendement d'absorption des mélanges gazeux.

CONCLUSIONS

VITESSE DE COMBINAISON DE L'ACIDE CARBONIQUE. — La combinaison de l'acide carbonique, sous une forme quelconque, n'est pas une réaction instantanée, mais une réaction très rapide. Elle est dans tous les cas plus grande que la vitesse de diffusion dans la solution absorbante.

LOI DE LA DIFFUSION. — La loi dite de la diffusion n'est pas une loi générale. La vitesse de réaction n'est pas uniquement déterminée par la vitesse de diffusion. La loi s'applique assez bien.

1° Lorsque la vitesse d'absorption est relativement lente.

2° Lorsqu'aucun sel étranger ne vient modifier la vitesse de solubilité du gaz absorbé.

Cas où la loi ne s'applique pas :

1° La loi ne s'applique pas quand les vitesses d'absorption sont grandes. On observe que le coefficient angulaire des courbes de vitesse de réaction et de diffusion sont différents.

2° La loi ne s'applique pas quand la solution absorbante contient un corps qui donne par hydrolyse, un gaz identique à celui que l'on absorbe. La tension de dissociation, du composé formé, agit sur la vitesse de réaction en diminuant la vitesse de solubilité du gaz dans la solution absorbante.

3° La loi ne s'applique pas lorsque la solution absorbante contient des sels qui diminuent considérablement la solubilité totale du gaz absorbé.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION. — En milieu hétérogène, gaz-liquide, la vitesse d'absorption dépend du nombre des ions libres dans la solution. La vitesse de réaction sera proportionnelle à la concentration jusqu'au moment où on aura atteint le point maximum de la dissociation électrolytique du corps absorbant. Ce maximum se déplace sur l'axe des températures, avec la concentration, comme le point maximum de dissociation électrolytique. A partir d'un point maximum, l'augmentation de la concentration du corps absorbant peut être assimilé à l'addition d'un sel étranger et la loi de diffusion s'applique.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Toutes les fois que le produit de la réaction est un corps dissociable par la chaleur, on observe, avec l'élévation de la température un maximum de vitesse de réaction. Le maximum de vitesse avec la température se déplace sur l'axe des températures avec la concentration du corps formé pendant la réaction. Le coefficient de vitesse avec la température est donc variable suivant que l'on est plus ou moins éloigné du point maximum.

CONCENTRATION EN GAZ CARBONIQUE. — La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du gaz carbonique.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Analyse des structures cristallines des métaux et de leurs alliages au moyen des rayons X.

Vu et approuvé :

Paris, le 28 mai 1923.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
M. MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 28 mai 1923.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
P. APPELL.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	XI
Partie expérimentale	I
Carbonate neutre de sodium	7
Carbonate neutre de potassium	15
Carbonate neutre d'ammonium	22
Ammoniaque	38
Etude du procédé Solvay	39
Conclusions	45
Partie théorique	47
Viscosité et diffusion	47
Vitesses de réaction en milieu hétérogène	55
Vitesse de réaction et diffusion	64
Vitesse de réaction et concentration	75
Vitesse de réaction et température	82
Conclusions	89



